



Departamento de Física de la Materia Condensada
Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Madrid



Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Estudio del frente de crecimiento en láminas delgadas de Au

Memoria presentada por
Enrique Rodríguez Cañas
para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Director
José Luis Sacedón Adelantado

Tutor
José María Gómez Rodríguez

Abril 2010

A Carolina y José Vicente.

Contenidos	I
I. Introducción	1
I.1. Láminas delgadas de Au	1
I.2. Caracterización estadística e interpretación autoafín	2
I.3. Interpretación no autoafín	6
I.4. Caracterización superficial avanzada	7
I.5. Esquema del trabajo	7
I.6. Referencias	9
II. Métodos experimentales	12
II.1. Método de deposición	12
II.2. Láminas delgadas de Au	14
II.2.1. Au/SiO _x /Si(100)	14
(a) Sustrato policristalino: SiO _x /Si(100)	14
(b) Láminas delgadas de Au: Au/SiO _x /Si(100)	14
II.2.2. Au/Au/mica	15
(a) Sustrato: mica	15
(b) Sustrato: Au/mica	16
(c) Láminas delgadas de Au: Au/Au/mica	17
II.3. Caracterización de láminas delgadas de Au	18
II.3.1. Caracterización de la morfología superficial	18
(a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)	18
(b) Microscopía de efecto túnel (STM)	19
(c) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)	22
II.3.2. Caracterización de la microestructura	25
(a) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	25
(b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)	28
(c) Difracción de rayos x (XRD)	29
II.3.3. Técnicas relacionadas con la medida del espesor	30
II.4. Procesado de imágenes de SPM	30
II.4.1. Procesado y análisis de imágenes de SPM	30
II.4.2. Parámetros y funciones estadísticas básicas	30
(a) Sustracción de un plano global	30
(b) Histogramas de altura	30
(c) Rugosidad o ancho de intercara	31
(d) Tamaño de las estructuras superficiales	31
(e) Pendiente morfológica	32
(f) Función de autocorrelación de alturas (HHCF)	32
II.4.3. “Convolución” con la punta	33
II.5. Referencias	35
III. Morfología superficial y microestructura en láminas de Au/SiO_x/Si(100)	37
III.1. Morfología superficial en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	37
III.1.1. Leyes de escalado: rugosidad, tamaño lateral y pendiente morfológica	37
(a) Etapa I	40
(b) Etapa II	40
III.1.2. Función de autocorrelación de alturas (HHCF)	41
III.2. Microestructura de las láminas de Au/SiO _x /Si(100)	41
III.2.1. Mosaico de granos	42
III.2.2. Cristalinidad de los granos	42

III.2.3. Estructuras de bajo contraste	44
III.3. Modelos de crecimiento de pendiente constante	46
III.3.1. Modelos columnares	46
III.3.2. Modelos de montículos	47
III.4. Conclusiones del capítulo	48
IV. Parámetros de las protrusiones superficiales en láminas de Au/SiO_x/Si(100)	51
IV.1. Método de descomposición minimalista (MDM)	51
IV.1.1. Parámetros de forma en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	52
IV.1.2. Parámetros de forma para otras morfologías superficiales	55
IV.1.3. Deducción de la curva de distribución de alturas (HDC)	55
(a) Deducción de la HDC en una superficie simulada	55
(b) Condiciones para la aplicación en una superficie real	60
IV.2. Método de descomposición aplicado a las láminas de Au/SiO _x /Si(100)	61
IV.2.1. Dependencia con el espesor de los parámetros de forma de las láminas de Au/SiO _x /Si(100)	62
IV.2.2. HDCs de las imágenes de STM de las láminas de Au/SiO _x /Si(100)	65
IV.2.3. Colapso de las HDCs en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	69
IV.2.4. Rugosidad obtenida de las HDCs en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	70
IV.3. Parámetros alternativos	71
IV.4. Conclusiones del capítulo	72
IV.5. Referencias	73
V. Interpretación de la rugosidad en láminas de Au/SiO_x/Si(100)	74
V.1. Método de Descomposición Minimalista: expresión para la rugosidad	74
V.1.1. Expresión para la rugosidad en una superficie simulada	75
V.1.2. Expresión simplificada de la rugosidad: correlación débil	76
V.1.3. Contribuciones a la expresión de la rugosidad	77
V.2. Expresión de la rugosidad aplicada al caso de láminas de Au/SiO _x /Si(100)	78
V.2.1. Dependencia con el espesor de la rugosidad en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	79
V.2.2. Contribuciones de la rugosidad en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	80
V.3. Expresión de la rugosidad generalizada a otros sistemas	80
V.3.1. Zonas meridianas de cúspide esferoidal	81
V.3.2. Zonas meridianas cónicas	83
V.3.3. Expresión de la rugosidad generalizada	85
V.4. Expresión de la rugosidad relacionada con distintos modos de crecimiento	87
V.4.1. Modo de crecimiento columnar	87
V.4.2. Modo de crecimiento de montículos	88
V.4.3. Modo mixto de crecimiento	89
V.5. Conclusiones del capítulo	90
V.6. Referencias	91
VI. Pendientes en el borde y modelos de crecimiento en láminas de Au/SiO_x/Si(100)	93
VI.1. Distribución de anchos de terraza	94
VI.1.1. Modelo de bolas fcc y perfil parabólico en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	94
VI.1.2. Histograma del número de sitios en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	97

VI.2. Modelos de crecimiento	97
VI.2.1. Pendiente seleccionada en modelos de crecimiento de montículos	98
VI.2.2. Modelo de crecimiento con procesos de <i>knockout</i> y <i>steering</i> desarrollado por J. Yu y J. G. Amar	101
(a) Comparación con los histogramas $H(nr)$	104
VI.2.3. Aleatoriedad y crecimiento en perfiles parabólicos en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	105
VI.2.4. Pendiente seleccionada, coeficientes de escalado y modelos de crecimiento en láminas de Au/SiO _x /Si(100)	110
VI.3. Conclusiones del capítulo	112
VI.4. Referencias	113
VII. Crecimiento columnar monocristalino y policristalino en láminas delgadas de Au	115
VII.1. Láminas delgadas de Au/Au(111)/mica	116
VII.1.1. Estructura en volumen y estructura cristalina de las láminas de Au/Au(111)/mica	117
VII.1.2. Morfología superficial	118
VII.1.3. Rugosidad, tamaño de grano y pendiente morfológica	120
VII.2. Histograma de número de sitios	121
VII.2.1. Expresión formal para el histograma de número de sitios	122
Caso 1: Histograma de sitios para un PMZ con un único flanco tipo α	122
Caso 2: Histograma de sitios para un número K de PMZs con un único flanco de tipo α	123
Caso 3: Histograma de sitios para un número K de PMZs con diferentes tipos de flanco α	124
VII.3. Comparación entre láminas de Au/SiO _x /Si(100) y láminas de Au(RT)/Au(111)/mica	127
VII.3.1. Láminas monocristalinas de Au(180 nm)/Au(111)/mica	129
VII.3.2. Láminas policristalinas de Au/SiO _x /Si(100)	130
VII.4. Conclusiones del capítulo	132
VII.5. Referencias	134
VIII. Conclusiones	135
Agradecimientos	138

I. Introducción

I. 1. Láminas delgadas de Au

Desde la antigüedad el Au se ha empleado con muy diversos fines debido a sus excelentes propiedades físico-químicas [Lide08]: (i) es un metal relativamente blando, maleable, dúctil, y por lo tanto fácil de trabajar; (ii) es uno de los materiales más inertes químicamente debido al alto valor de su potencial de reducción lo que le confiere una alta resistencia a la oxidación y la corrosión; (iii) es un buen conductor eléctrico y térmico; o (iv) presenta una alta reflectividad desde las regiones del infrarrojo hasta los rayos x.

Todas estas propiedades hacen del Au uno de los mejores candidatos en multitud de aplicaciones en muy diversas áreas, desde: (i) la industria microelectrónica, donde se emplea como conector y en recubrimientos de contacto, uniones de soldadura, recubrimiento para placas de circuitos, etcétera; (ii) la industria óptica, donde se suele emplear como material reflectante, recubrimiento en climatización, etcétera; (iii) la industria aeroespacial, en la que se usa como espejo en el infrarrojo o lubricante; (iv) la medicina, donde las nanopartículas de Au tienen un gran potencial como soportes funcionalizados; (v) la biotecnología, la nanotecnología o la ciencia de materiales, donde el Au se usa comúnmente como sustrato, como recubrimiento conductor en diferentes microscopías, o como soporte para diferentes estudios orgánicos y moleculares; hasta sus aplicaciones más tradicionales como (vi) la joyería, el arte o la decoración, donde normalmente se emplea en forma de aleación con otros metales, y aún como material de inversión y referencia financiera.

En la mayoría de estas aplicaciones el Au no se presenta en volumen sino que lo hace en forma de recubrimiento de alguna pieza de otro material o en forma de lámina delgada depositada sobre alguna superficie. En este último caso, el espesor de la lámina suele estar en un rango desde los nanómetros hasta los micrómetros. Las propiedades finales de estas láminas delgadas, y consecuentemente sus aplicaciones, dependen de detalles estructurales que están relacionados con el proceso de fabricación de las mismas. Además, debido a que una de las dimensiones se reduce drásticamente pueden aparecer efectos de tamaño muy interesantes relacionados con la morfología superficial de las láminas. Ambas, la microestructura y la morfología superficial de las láminas, determinan sus propiedades finales y su comportamiento. Y, consecuentemente, el control de ambas características tiene enorme importancia a la hora de obtener láminas delgadas funcionales. En particular, la morfología superficial a escala nanométrica juega un papel primordial en distintas áreas como la biotecnología [Curtis01, Busalmen08], el magnetismo [Kim01], o la espectroscopía SERS (SERS: *Surface Enhanced Raman Scattering*) [Sánchez-Gil03, Guerrini07], y en cualquier otro fenómeno como la magnetorresistencia túnel (TMR: *Tunneling MagnetoResistance*) asociada a la corriente túnel a través de una lámina ultradelgada [Referencia]. Para conseguir este control es necesario entender en profundidad los fenómenos y mecanismos que determinan la morfología superficial durante los procesos de crecimiento de las láminas.

I.2. Caracterización estadística e interpretación autoafín

La caracterización de la morfología superficial de las láminas delgadas en las últimas décadas se ha realizado principalmente mediante el uso de magnitudes estadísticas. Las más empleadas son: (i) la rugosidad o ancho de intercara, w , que es la desviación estándar de las alturas locales de la superficie, y que proporciona una medida de las alturas verticales de las estructuras superficiales con respecto al valor medio de dichas alturas; y (ii) la longitud de correlación lateral, ξ , que es la distancia típica entre los puntos cuyas alturas están correlacionadas entre sí. Además de estas magnitudes, se han empleado otras funciones estadísticas para caracterizar la superficie de las láminas, tales como la asimetría o la kurtosis que están relacionadas con los momentos estándar de la distribución de alturas de orden 3 y 4, respectivamente [Aguilar99]. Las distribuciones más representativas de una superficie son la curva de distribución de alturas locales (HDC: *height distribution curve*), la densidad espectral de potencia (PSD: *power spectral density*) [Mitchell90, Dumas93], la función de autocorrelación de alturas (HHCF: *height-height correlation function*) [Eklund93, Šmilauer95] o una

función similar de correlación de diferencia de alturas [Van Nostrand95] y la función de autocorrelación de pendientes [Siegert94].

Desde mediados de los ochenta el estudio de la morfología superficial de láminas delgadas y de su evolución ha estado englobado dentro del marco de la teoría de escalado dinámico [Family85, Barabási95]. Los fundamentos de esta teoría se basan en que algunas magnitudes estadísticas de la superficie, como la rugosidad o la correlación lateral, permanecen invariantes bajo ciertas transformaciones de escala espaciales o temporales, y en que dichas transformaciones se pueden relacionar con los mecanismos de formación de las láminas.

Dichos estudios de la evolución de la rugosidad en función del tiempo presentan dos regímenes típicos que dependen de las dimensiones espaciales, L , y de la dimensión temporal, t . Estos regímenes están separados por un *crossover* t_x , como se muestra en la Fig. I.1(a): (i) en el primer régimen, para $t \ll t_x$, la rugosidad aumenta gradualmente con el tiempo siguiendo una ley de escalado, $w(L, t) \propto t^\beta$, donde β es el exponente de crecimiento; (ii) en el segundo régimen, para $t \gg t_x$, la rugosidad alcanza un valor de saturación, $w = w_{sat}$. Este valor depende de las dimensiones de la superficie analizada como se aprecia en la Fig. I.1(b) para distintos valores de L , $L_1 < L_2 < L_3 < L_4$, de forma que w_{sat} aumenta con L siguiendo una ley de escalado, $w_{sat}(L) \propto L^\alpha$, donde α es el exponente de rugosidad. De forma análoga, el valor de t_x depende de L según la ley de escalado, $t_x \propto L^{\tilde{\alpha}}$, donde $\tilde{\alpha}$ es el exponente dinámico.

Estos exponentes de escalado α , β , y $\tilde{\alpha}$, no son independientes, como se demuestra haciendo tender el tiempo al valor del *crossover*, en el primer régimen si $t \rightarrow t_x$ se tiene que $w(t_x) \propto t_x^\beta$, y en el segundo régimen se tiene que $w(t_x) \propto L^\alpha$. Igualando ambas expresiones se tiene $t_x^\beta \propto L^\alpha$ y haciendo uso de la ley de escalado $t_x \propto L^{\tilde{\alpha}}$, se llega a la relación $\alpha = \beta\tilde{\alpha}$.

Si se representa $w(L, t)/w_{sat}(L)$, como en la Fig. I.1(c), se elimina la dependencia con L y las curvas saturan para el mismo valor. Además, si se representan las curvas en función de t/t_x , como en la Fig. I.1(d), se consiguen eliminar los tiempos de saturación y que las curvas colapsen.

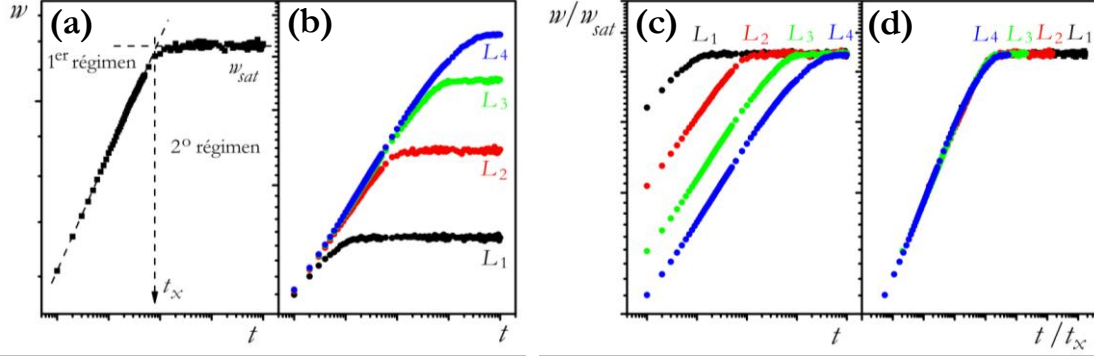


Figura I.1. Curvas típicas de la evolución temporal de la rugosidad. Todas las gráficas están en escala logarítmica. (a) $w(L, t)$, mostrando ambos regímenes de crecimiento separados por un *crossover* t_x : 1^{er} régimen con $w(L, t) \propto t^\beta$ y 2^o régimen con $w = w_{sat}$; (b) $w(L, t)$ para distintos valores de L , con $L_1 < L_2 < L_3 < L_4$; (c) $w(L, t)/w_{sat}(L)$; y (d) $w(L, t/t_x)/w_{sat}(L)$ mostrando el colapso de las curvas de rugosidad.

Estos hechos demuestran que $w(L, t)/w_{sat}(L)$ es una función de t/t_x tal que,

$$w(L, t)/w_{sat}(L) \propto f(t/t_x), \quad (\text{I.1})$$

y usando la relación $t_x^\beta \propto L^\alpha$ resulta $t/t_x = t/L^\xi$ y se obtiene la relación de escalado de para la rugosidad,

$$w(L, t) \propto L^\alpha f(t/L^\xi), \quad (\text{I.2})$$

donde $f(u)$ es una función cuyo comportamiento asintótico viene dado por $f(u) = u^\beta$ para $u \ll 1$ y $f(u) = 1$ para $u \gg 1$, y por lo tanto se recuperan las leyes de escalado para el primer régimen de crecimiento,

$$w(L, t) \propto t^\beta \text{ para } t \ll t_x, \quad (\text{I.3})$$

y para el segundo,

$$w(L, t) \propto L^\alpha \text{ para } t \gg t_x. \quad (\text{I.4})$$

Cuando las transformaciones que mantienen invariantes los parámetros son isótropas se tiene $\alpha = 1$ y se denominan superficies autosimilares, mientras que si se mantienen invariantes bajo transformaciones anisótropas se tiene $\alpha < 1$ y se denominan superficies autoafines [Barabási95, Meakin98].

El hecho de que la rugosidad alcance un valor de saturación es debido a un efecto de tamaño del sistema. Mientras que no se alcance ese valor, es decir para tiempos $t \ll t_x$ la correlación lateral aumenta gradualmente según la relación,

$$\xi \propto t^{1/\xi} \text{ para } t \ll t_x. \quad (\text{I.5})$$

Sin embargo, ξ no puede aumentar indefinidamente porque está limitado por las dimensiones del sistema y, a medida que $t \rightarrow t_x$, se aproxima a las dimensiones del sistema. Cuando esto ocurre,

$$\xi \propto L \text{ para } t \gg t_x, \quad (\text{I.6})$$

el sistema está totalmente correlacionado y la rugosidad está saturada.

Desde un punto de vista formal las superficies autoafines se estudian a través de ecuaciones estocásticas tipo Langevin [Reif65]. Estas ecuaciones contienen un ruido incoherente en posición y en tiempo relacionado con las fluctuaciones en el flujo de partículas que inciden sobre la superficie y unos términos deterministas de relajación que varían la morfología superficial. En ausencia de otros términos de relajación la rugosidad final es consecuencia de la competición entre los mecanismos de ruido aleatorio y los procesos de difusión de la superficie.

A partir de las soluciones asintóticas de este tipo de ecuaciones se pueden relacionar los términos deterministas con los exponentes de escalado de forma que para distintos mecanismos se tienen diferentes exponentes característicos. De este modo, la teoría de escalado dinámico relaciona los exponentes de escalado obtenidos de las soluciones asintóticas de las ecuaciones estocásticas con los mecanismos de crecimiento involucrados en la formación de las láminas [Family85, Barabási95].

Diversos estudios relacionados con el crecimiento de láminas delgadas de Au se publicaron en los noventa usando hipótesis autoafines y métodos de análisis isótropos. Así, se realizaron estudios de rugosidad sobre: (i) láminas de Au preparadas a RT (RT: *Room Temperature*) por reducción sobre electrodos de Au policristalino [Gómez-Rodríguez91, Vázquez95]; (ii) láminas crecidas por evaporación sobre vidrio con espesores de 200 nm [Gómez-Rodríguez92] o variando desde 30 hasta 1000 nm [Herrasti92]; (iii) láminas crecidas por evaporación a RT sobre sustratos de $\text{SiO}_x/\text{Si}(110)$ con espesores desde 30 hasta 1800 nm [Oliva98]; (iv) láminas crecidas por *sputtering* a diferentes temperaturas sobre sustratos pulidos de $\text{Si}(111)$ con espesores de 5 a 35 nm [You93].

Posteriormente se mostró que las láminas evaporadas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ presentaban oscilaciones y una débil anisotropía hexagonal en las HHCFs de imágenes de STM (STM: *Scanning Tunneling Microscopy*) [Aguilar01]. Además, se demostró que la predicción cuantitativa del modelo autoafín para el valor del espectro de potencia en el origen era 50 veces menor que el valor experimental. Las oscilaciones están relacionadas con la longitud de separación y el tamaño de las protrusiones encontradas en la superficie mientras que la anisotropía se debe al empaquetamiento compacto de las protrusiones sobre la superficie

[Yang97, Zhao98]. Los sistemas autoafines no presentan estas características en la HHCF de forma que no son apropiados para describir la evolución de la morfología superficial en estos sistemas [Aguilar01]. Sin embargo estas oscilaciones características en la HHCF de las imágenes de la superficie están presentes en los modelos de crecimiento de montículos sobre monocristales [Yang97].

I.3. Interpretación no autoafín

Un punto de vista diferente se introdujo en 1991 cuando J. Villain pudo explicar la presencia de elementos superficiales tridimensionales de tamaños definidos [Villain91]. Esta morfología la relacionó con la presencia de barreras adicionales en los escalones de terrazas atómicas, también conocidas como barreras Ehrlich-Schwoebel [Ehrlich66, Schwoebel66], que inhiben el transporte de átomos entre distintas capas atómicas. A diferencia de los términos autoafines que describen procesos de relajación, el efecto de esta barrera es una inestabilidad en el crecimiento que resulta en la formación de montículos o pirámides con pendientes definidas. La morfología superficial compuesta de montículos con forma piramidal se observó por primera vez en los años noventa en algunos sistemas monocristalinos. El tamaño lateral medio de estos montículos, d_m , estaba bien definido en todos estos sistemas. Algunos de estos sistemas son crecimientos homoepitaxiales como: (i) GaAs/GaAs(001) [Johnson94], (ii) Cu/Cu(100) [Ernst94, Zuo97], (iii) Ge/Ge(001) [Van Nostrand95], (iv) Fe/Fe(001) [Stroscio95], (v) Rh/Rh(111)/mica [Tsui96], (vi) Pt/Pt(111) [Kalf99]; o crecimientos heteroepitaxiales como Fe/Mg(001) [Thürmer95]. La caracterización experimental de estas morfologías también se llevó a cabo determinando los exponentes de escalado para la rugosidad, $w \propto t^\beta$, y para el tamaño lateral de los montículos, $d_m \propto t^n$. Los valores de d_m se obtuvieron normalmente a través de la densidad de montículos [Thürmer95] o a partir de la posición del primer cero o del primer mínimo de la HHCF [Van Nostrand95, Stroscio95, Zuo97]. También se hicieron aproximaciones para medir la pendiente de los montículos ya que ésta puede proporcionar información muy útil acerca de los mecanismos de crecimiento. Normalmente se ha empleado cierta definición del valor medio de las pendientes de los montículos, que llamaremos pendiente morfológica, m_s , definida como el cociente $m_s = 2w/d_m$ [Stroscio95, Tsui96, Zuo97]. Es una magnitud esencial en estos sistemas pues suele permanecer constante debido a que los montículos conservan la misma forma durante alguna etapa del crecimiento.

I.4. Caracterización superficial avanzada

Si bien el tamaño lateral de los montículos es una magnitud bien definida, no ocurre lo mismo con la rugosidad cuyo significado es complejo y, por lo tanto, tampoco con la pendiente morfológica. La pendiente morfológica parece no ser la magnitud más apropiada a la hora de dar alguna medida de las pendientes de los montículos debido a que no es una medida real de dichas pendientes. Algunas mejoras en la medida de las pendientes fueron introducidas por K. Thürmer *et al.* [Thürmer95], que midieron las pendientes de los perfiles de altura individuales obtenidos de imágenes de STM, o por J. E. van Nostrand *et al.* [Van Nostrand95], quienes emplearon una distribución de pendientes locales calculadas directamente en la vecindad de cada píxel de las imágenes de STM. Recientemente, K. J. Caspersen *et al.* [Caspersen01] usaron una distribución de pendientes locales que calcularon a partir del ajuste de una función cuadrática de nuevo en la vecindad de cada píxel de las imágenes de STM. Además, hicieron uso de la HDC para caracterizar la estructura vertical de sus láminas siendo esta función una pieza clave en dicha caracterización.

Existe una clara tendencia de mejora en cuanto a la caracterización de la morfología superficial debido, principalmente, a la necesidad de dar una descripción más precisa de dicha morfología y a que se requieren parámetros de medida que estén bien definidos y sean fáciles de usar.

El objetivo del presente trabajo es determinar los mecanismos que controlan el crecimiento de láminas delgadas de Au a partir del estudio de la evolución morfológica superficial de las láminas y de la microestructura de las mismas. Esta determinación pasa por desarrollar nuevos métodos de caracterización que permitan obtener nuevos parámetros relacionados con la morfología superficial, los cuales ayuden a discernir entre los distintos mecanismos que controlan el crecimiento de las láminas.

I.5. Esquema del trabajo

En el presente trabajo se ha realizado un estudio detallado de los mecanismos y fenómenos que están presentes durante el crecimiento de láminas delgadas de Au. En particular, el estudio se ha centrado en láminas delgadas de Au depositadas por evaporación térmica sobre sustratos de silicio y mica bajo distintas condiciones de crecimiento.

(i) El conjunto de técnicas y procedimientos experimentales empleados durante este trabajo se reúne en el capítulo II.

(ii) En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización de la microestructura y la morfología superficial de las láminas depositadas sobre silicio,

empleando métodos tradicionales, así como la interpretación de los mismos en base a estudios previos tanto teóricos como experimentales.

(iii) En el capítulo IV se presenta un nuevo método de análisis de la morfología superficial que permite nuevas y mejores vías de interpretación del crecimiento de las láminas.

(iv) En el capítulo V se emplea el método desarrollado en el capítulo IV para obtener la descomposición del parámetro de rugosidad superficial o ancho de intercara, w , en función de parámetros estadísticos relacionados con la forma de las estructuras superficiales.

(v) Todos los resultados obtenidos en los capítulos anteriores se emplean en el capítulo VI para discutir algunos modelos de crecimiento de las láminas depositadas sobre silicio.

(vi) En el capítulo VII se compara el crecimiento de las láminas sobre silicio y mica abordando la influencia de la estructura cristalina de los sustratos sobre el crecimiento de las láminas. Dicha comparación permite mejorar los modelos de crecimiento empleados en el capítulo anterior.

(vii) Finalmente, en el capítulo VIII se incluyen las conclusiones de este trabajo.

I.5. Referencias

- [Aguilar99] M. Aguilar, A. I. Oliva, and E. Anguiano, “*The importance of imaging conditions in scanning tunnelling microscopy for the determination of surface texture and roughness*”, Surf. Sci. 420, 275 (1999).
- [Aguilar01] M. Aguilar, E. Anguiano, J. A. Aznárez, and J. L. Sacedón, “*Rough growth fronts of evaporated gold films, compared with self-affine and mound growth models*”, Surf. Sci. 482, 935 (2001).
- [Barabási95] A. –L. Barabási, and H. E. Stanley, “*Fractal Concepts in Surface Growth*”, New York, Cambridge University Press (1995).
- [Busalmen08] J. P. Busalmen, A. Esteve-Núñez, A. Berná, and J. M. Feliu, “*C-Type Cytochromes Wire Electricity-Producing Bacteria to Electrodes*”, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 4874 (2008).
- [Caspersen01] K. J. Caspersen, C. R. Stoldt, A. R. Layson, M. C. Bartelt, P. A. Thiel, and J. W. Evans, “*Morphology of multiplayer Ag/Ag(100) films versus deposition temperature: STM analysis and atomistic lattice-gas modeling*”, Phys. Rev. B 63, 085401 (2001).
- [Curtis01] A. Curtis, and C. Wilkinson, “*Nanotechniques and approaches in biotechnology*”, Trends biotechnol. 19, 97 (2001).
- [Dumas93] Ph. Dumas, B. Bouffakhreddine, C. Amra, O. Vatel, E. Andre, R. Galindo, and F. Salvan, “*Quantitative Microroughness Analysis down to the Nanometer Scale*”, Europhys. Lett. 22, 717 (1993).
- [Ehrlich66] G. Ehrlich, and F. G. Hudda, “*Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*”, J. Chem. Phys. 44, 1039 (1966).
- [Eklund93] E. A. Eklund, E. J. Snyder, and R. S. Williams, “*Correlation from randomness: quantitative analysis of ion-etched graphite surfaces using scanning tunneling microscope*”, Surf. Sci. 285, 157 (1993).
- [Ernst94] H. –J. Ernst, F. Fabre, R. Folkers, and J. Lapujoulade, “*Observation of a Growth Instability during Low Temperature Molecular Beam Epitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 72, 112 (1994).
- [Family85] F. Family, and T. Vicsek, “*Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model*”, J. Phys. A 18, L75 (1985).
- [Gómez-Rodríguez91] J. M. Gómez-Rodríguez, A. M. Baró, and R. C. Salvarezza, “*Fractal characterization of gold deposits by scanning tunneling microscopy*”, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 495 (1991).
- [Gómez-Rodríguez92] J. M. Gómez-Rodríguez, A. Asenjo, R. C. Salvarezza, and A. M. Baró, “*Measuring the fractal dimension with STM: application to vacuum-evaporated gold*”, Ultramicroscopy 42-44, 1321 (1992).
- [Guerrini07] L. Guerrini, Z. Jurasekova, C. Domingo, M. Pérez-Méndez, P. Leyton, M. Campos-Vallette, J. V. Garcia-Ramos, and S. Sanchez-Cortes, “*Importance of Metal-Adsorbate Interactions for the Surface-enhanced Raman Scattering of Molecules Adsorbed in*

- Plasmonic Nanoparticles*”, Plasmonics 2, 147 (2007).
- [Herrasti92] P. Herrasti, P. Ocón, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara, and A. J. Arvia, “*Scanning-tunneling-microscopy study on the growth mode of vapor-deposited gold films*”, Phys. Rev. A 45, 7440 (1992).
- [Johnson94] M. D. Johnson, C. Orme, A. W. Hunt, D. Graff, J. Sudijono, L. M. Sander, and B. G. Orr, “*Stable and Unstable Growth in Molecular Beam Epitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 72, 116 (1994).
- [Kalf99] M. Kalf, P. Šmilauer, G. Comsa, and T. Michely, “*No coarsening in Pt(111) homoepitaxy*”, Surf. Sci. 426, L447 (1999).
- [Kim01] J. Kim, J. -W. Lee, J. -R. Jeong, S. -K. Kim, and S. -C. Shin, “*Influence of substrate roughness on spin reorientation transition of ultrathin Co films on Pd(111)*”, Appl. Phys. Lett. 79, 93 (2001).
- [Lide08] D. R. Lide, “*Handbook Chemistry and Physics*”, CRC Press (2008).
- [Meakin98] P. Meakin, “*Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium*”, Cambridge, Cambridge University Press (1998).
- [Mitchell90] M. W. Mitchell, and D. A. Bonnell, “*Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy*”, J. Mater. Res. 5, 2244 (1990).
- [Oliva98] A. I. Oliva, J. L. Sacedón, E. Anguiano, M. Aguilar, J. A. Aznárez, and J. A. Méndez, “*Evidence of pure diffusion process during growth of gold films*”, Surf. Sci. 417, L1139 (1998).
- [Reif65] F. Reif, “*Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*”, New York, McGraw-Hill (1965).
- [Sánchez-Gil03] J. A. Sánchez-Gil, and J. V. García-Ramos, “*Local and average electromagnetic enhancement in surface-enhanced Raman scattering from self-affine fractal metal substrates with nanoscale irregularities*”, Chem. Phys. Lett. 367, 361 (2003).
- [Schwoebel66] R. L. Schwoebel, and E. J. Shipsey, “*Step Motion on Crystal Surfaces*”, J. Appl. Phys. 37, 3682 (1966).
- [Siegert94] M. Siegert, and M. Plischke, “*Slope Selection and Coarsening in Molecular Beam Epitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 73, 1517 (1994).
- [Šmilauer95] P. Šmilauer, and D. D. Vvedensky, “*Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 52, 14263 (1995).
- [Stroscio95] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, M. D. Stiles, and A. Zangwill, “*Coarsening of Unstable Surface Features during Fe(001) Homoepitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 75, 4246 (1995).
- [Thürmer95] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, and K. H. Rieder, “*Dynamic Evolution of Pyramid Structures during Growth of Epitaxial Fe(001) Films*”, Phys. Rev. Lett. 75, 1767 (1995).
- [Tsui96] F. Tsui, J. Wellman, C. Uher, and R. Clarke, “*Morphology Transition and Layer-by-Layer Growth of Rb(111)*”, Phys. Rev. Lett. 76, 3164 (1996).
- [Van Nostrand95] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, M. -A. Hasan, D. G. Cahill, and J. E. Greene, “*Surface Morphology during Multilayer Epitaxial Growth of Ge(001)*”, Phys. Rev. Lett. 74, 1127 (1995).
- [Vázquez95] L. Vázquez, R. C. Salvarezza, P. Herrasti, P. Ocón, J. M. Vara, and A. J. Arvia,

- “Dynamic-scaling exponents and the roughening kinetics of gold electrodeposits”*, Phys. Rev. B 52, 2032 (1995).
- [Villain91] J. Villain, *“Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption”*, J. Phys. I (France) 1, 19 (1991).
- [Yang97] H. -N. Yang, Y. -P. Zhao, A. Chan, T. -M. Lu, and G. -C. Wang, *“Sampling-induced hidden cycles in correlated random rough surfaces”*, Phys. Rev. B 56, 4224 (1997).
- [You93] H. You, R. P. Chiarello, H. K. Kim, K. G. Vandervoort, *“X-Ray Reflectivity and Scanning-Tunneling-Microscope Study of Kinetic Roughening of Sputter-Deposited Gold Films during Growth”*, Phys. Rev. Lett. 70, 2900 (1993).
- [Zhao98] Y. -P. Zhao, G. -C. Wang, and T. -M. Lu, *“Anisotropy in growth-front roughening”*, Phys. Rev. B 58, 13909 (1998).
- [Zuo97] J. -K. Zuo, and J. F. Wendelken, *“Evolution of Mound Morphology in Reversible Homoeptaxy on Cu(100)”*, Phys. Rev. Lett. 78, 2791 (1997).

II. Métodos experimentales

Este capítulo incluye una descripción de los métodos experimentales que se han empleado en el presente trabajo. Los puntos principales son la descripción del método de preparación de las láminas delgadas y de la caracterización de las mismas. La mayoría de las técnicas que se han utilizado en este trabajo para preparar y caracterizar dichas láminas son muy conocidas actualmente y su metodología está bien implantada, de modo que el capítulo está enfocado a dar una breve introducción de los principios fundamentales de cada una de ellas, y sólo se profundiza en ciertas condiciones particulares de los experimentos realizados.

II.1. Método de deposición

Las láminas delgadas de Au se han preparado mediante el método de evaporación térmica, el cual consiste en la formación de un depósito de Au sobre un sustrato mediante la condensación de un flujo atómico que proviene de la evaporación térmica del metal [Maissel70]. Los depósitos se llevaron a cabo en una campana de alto vacío tipo CVC M-61 bombeada por una bomba rotatoria y una difusora hasta una presión residual de 10^{-7} Torr. La Fig. II.1 muestra una vista general de los principales elementos del sistema de evaporación. Recientemente la bomba difusora se ha sustituido por una turbomolecular alcanzando presiones residuales de 10^{-8} Torr.

La evaporación de Au se lleva a cabo haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una caja de molibdeno, cargada con trozos de hilo de Au de 1 mm de diámetro, Fig. II.1(d)-(e). El Au tiene una pureza de 99.99% y las cajas de evaporación se construyen a partir de hojas de molibdeno recocidas de un espesor de 0.05 a 0.2 mm. El portasustratos tiene capacidad para cuatro muestras y la distancia a la fuente de evaporación es de 12 cm. El recorrido libre medio de las partículas evaporadas, para las condiciones de presión y temperatura de trabajo, es muy superior a dicha distancia [Maissel70] y la trayectoria de las partículas desde la fuente al sustrato es estadísticamente rectilínea. Un obturador situado cerca del portasustratos permite cortar la incidencia de vapor de Au sobre los cuatro sustratos o sólo sobre dos de ellos de forma que en un mismo experimento se pueden preparar muestras con 2 espesores distintos, Fig. II.1.(b). El portasustratos se pone en contacto con un sistema de calentamiento-enfriamiento que permite mantener la temperatura del sustrato en un rango entre RT y 673 K (se considera RT: *room temperature*, a la temperatura comprendida entre 293 y 303 K). Esta temperatura se controla mediante un termopar tipo K (Cromel/Alumel) fijado al portasustratos, Fig. II.1.(b). Un cristal de cuarzo situado cerca del portasustratos se usa para controlar tanto el espesor de las láminas como la velocidad de depósito, Fig. II.1(c). La balanza de cuarzo está calibrada mediante interferometría Tolansky (ver sección II.3.3). El conjunto de muestras de este trabajo se ha preparado en el Instituto de Física Aplicada (IFA-CSIC).

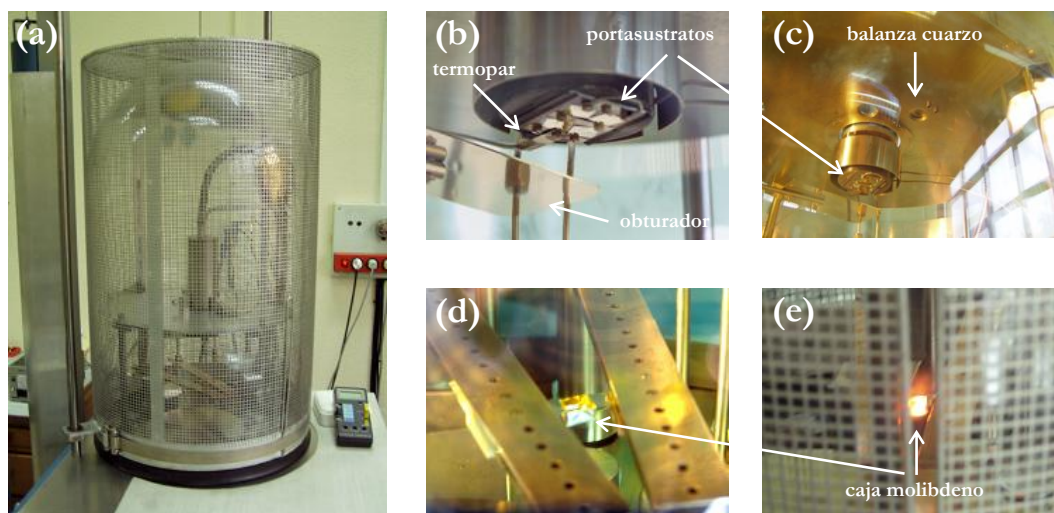


Figura II.1. (a) Parte superior del sistema de evaporación CVC M-61. (b) El calentador, el portasustratos con cuatro sustratos de mica, el termopar, y el obturador antes del proceso de deposición. (c) Los mismos elementos de (b) después de la evaporación. También se muestra la posición del cristal de cuarzo. (d) Caja de molibdeno mojada con Au entre los electrodos de Cu. (e) Caja de molibdeno durante la evaporación de Au.

II.2. Láminas delgadas de Au

El objetivo de este trabajo es el estudio del crecimiento de láminas policristalinas de Au sobre sustratos amorfos. Para entender los procesos que controlan dicho crecimiento se han comparado los resultados obtenidos sobre estos sustratos amorfos con otros obtenidos en crecimientos sobre Au monocristalino. Con este fin, los depósitos de Au se han realizado sobre sustratos de silicio y sustratos de Au depositado epitaxialmente sobre mica. Los primeros presentan una capa de óxido nativo que les confiere ese carácter amorfo. A partir de ahora a este sustrato se le identificará como sustrato policristalino o $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. Los segundos presentan una buena calidad cristalina debido a que los parámetros de red de la mica son casi múltiplos de los del Au. A este sustrato se le identificará como sustrato monocristalino o Au/mica. A continuación se describen las condiciones experimentales más relevantes relacionadas con el depósito de estas láminas.

II.2.1. Au/ SiO_x /Si(100)

(a) Sustrato policristalino: $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

Los sustratos de Si se obtienen de obleas pulidas de Si(100) tipo-n con dopaje de P con una resistividad de $0.02 \Omega\text{cm}$ (adquiridas en ACM [Acm]). Las dimensiones de los sustratos son de 10 mm x 10 mm, y 0.5 mm de espesor. Siguiendo el método de limpieza de sustratos para aplicaciones ópticas, antes de introducir los sustratos en la campana se lavan con detergente, agua y agua destilada, se soplan con N_2 y se limpian con éter dietílico UBASOL (Merck) y con papel óptico (Kodak).

La capa de óxido nativo de las obleas de Si no se elimina, así los sustratos mantienen la capa amorfa de óxido nativo de aproximadamente 20 Å.

(b) Láminas delgadas de Au: Au/ SiO_x /Si(100)

Los detalles experimentales que se dan a continuación son los mismos para todo el conjunto de muestras depositadas. La temperatura del sustrato se mantiene a RT. Las muestras se han depositado con una velocidad de crecimiento de 10 Å/s con espesores incluidos en el rango de 30 a 1800 nm. De aquí en adelante se emplea la siguiente nomenclatura para referirse a estas láminas, Au(*espesor*)/ $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. La Fig. II.2 muestra los parámetros principales del proceso de crecimiento de una lámina delgada de Au(1800nm)/ $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. En la Fig. II.2(a) se representa la presión de la campana durante la evaporación. A medida que se produce la evaporación la presión aumenta ligeramente. Y en la Fig. II.2(b) se representan el voltaje aplicado a la caja de molibdeno y las velocidades de crecimiento instantánea y media.

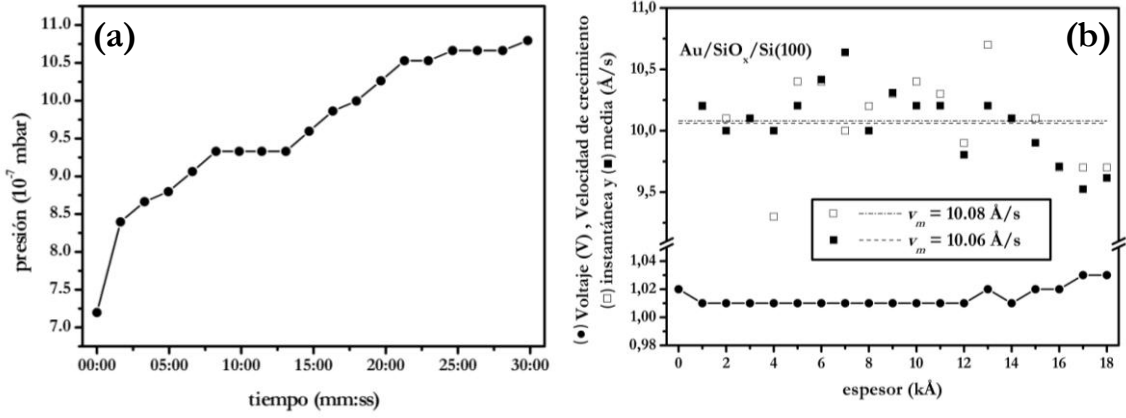


Figura II.2. Crecimiento típico de una lámina delgada de Au sobre SiO_x/Si(100); en este caso corresponde a una lámina de Au(1800nm)/SiO_x/Si(100). (a) Evolución de la presión en la campana durante la evaporación. (b) Voltaje aplicado a la caja de molibdeno (●), velocidad de crecimiento instantánea (□), y velocidad de crecimiento media (■) en función del espesor. Las líneas discontinuas son los valores medios de la velocidad instantánea y media durante la evaporación.

II.2.2. Au/Au/mica

(a) Sustrato: mica

La mica se emplea usualmente como sustrato porque es fácil de exfoliar, barata y fácil de manejar. En este trabajo se han empleado hojas de mica moscovita con espesores que varían entre 0.26 y 0.31 mm (adquiridas en SPI Supplies [Spi]). Se han usado hojas de calidad V5 y ocasionalmente de calidad V4. Las hojas se pueden exfoliar fácilmente mediante un adhesivo o mecánicamente con un bisturí de forma que se obtienen superficies atómicamente planas en áreas macroscópicas del sustrato. Los sustratos son piezas de 10 mm x 10 mm cortadas de dichas hojas. Los sustratos se exfolian en aire, se montan en el portasustratos, y después se soplan con N₂ antes de introducirlos en la campana.

La mica es un grupo de los filosilicatos (silicatos que incluyen minerales comunes). En particular, la moscovita es un aluminosilicato de potasio y aluminio cuya fórmula ideal es (AlSi₃O₁₀)KAl₂(OH)₂. Presenta una estructura cristalina monoclinica (2/m) con parámetros de red alrededor de $a = 5.19 \text{ Å}$, $b = 9.04 \text{ Å}$, $c = 20.08 \text{ Å}$, y $\beta = 95^\circ 30'$ [Hurlbut59], con una exfoliación extremadamente perfecta según la base {001}. Estas láminas están limitadas por las capas de iones de K⁺. Los sustratos exfoliados tienen los átomos de oxígeno superficiales formando un patrón hexagonal de periodicidad 5.2 Å y presentan una carga superficial negativa que resulta de la sustitución de átomos de Si por átomos de Al (en promedio 1 de cada 4). Los iones K⁺ mantienen las capas unidas electrostáticamente y actúan neutralizando la carga que está asociada a las sustituciones de Al por Si en el plano

basal. En la Fig. II.3 se muestra un esquema de la estructura cristalina de la moscovita y un difractograma de rayos x (θ - 2θ) de uno de los sustratos.

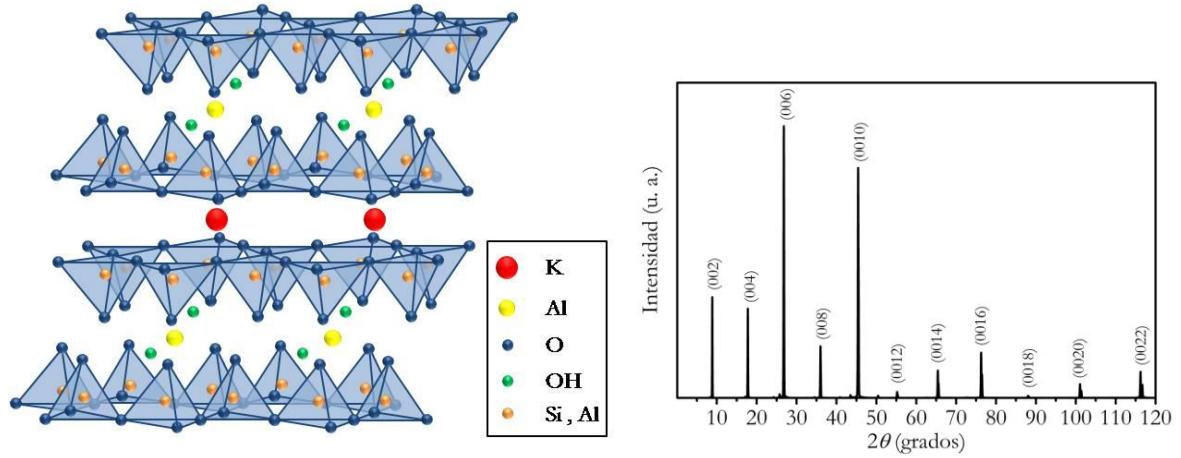


Figura II.3. Estructura cristalina y difractograma de rayos x (θ - 2θ) de un sustrato de mica moscovita.

(b) Sustrato: Au/mica.

En este trabajo se emplea el sustrato de mica para obtener un crecimiento epitaxial de Au a alta temperatura y así tener sustratos de Au con carácter monocristalino en los que realizar un crecimiento homoepitaxial de Au a baja temperatura. Con este fin se ha depositado una capa de Au de 200 nm de espesor sobre el sustrato de mica con una velocidad de crecimiento alrededor de 10 Å/s manteniendo la temperatura del sustrato a 673 K.

En la Fig. II.4 se muestran imágenes de AFM, SEM y TEM de estos sustratos de Au en donde se observa que están compuestas de placas extensas separadas por fronteras de grano bien definidas. Pequeños cristales aparecen habitualmente en estas laminas localizados normalmente en las fronteras de grano tal y como se ve en las imágenes de AFM y SEM.

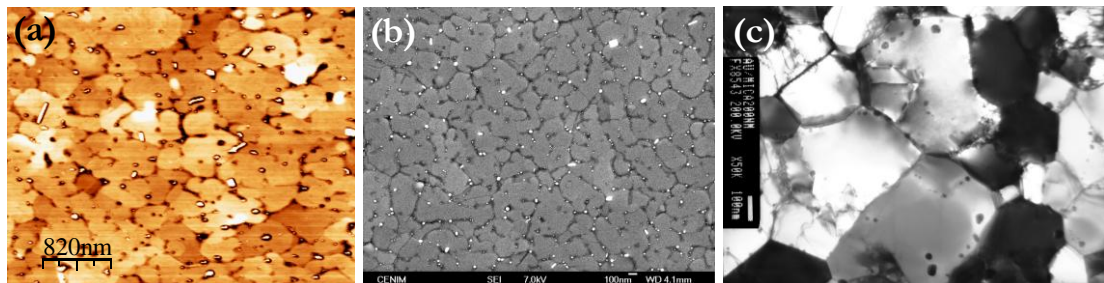


Figura II.4. Imágenes de (a) AFM, (b) SEM, y (c) TEM de los sustratos de Au/mica en las que se ve que están compuestas de placas extensas separadas por fronteras de grano bien definidas. Las escalas de las imágenes son de: (a) 820, (b) 100, y (c) 100 nm. La imagen de AFM está ecualizada para resaltar el contraste.

El difractograma de rayos x (θ - 2θ) representado en la Figura II.5(a) muestra que el sustrato de Au/mica está altamente texturado en la dirección $\langle 111 \rangle$. No hay evidencias de otros posibles picos de Au en el difractograma. Las láminas de Au depositadas sobre la mica también presentan un gran orden en el plano de la lámina como se observa en el barrido azimutal de la Figura II.5(b). Los picos aparecen en los barridos cada 30° en vez de cada 60° que es lo que se esperaría para esta estructura. Esto es debido a que las placas extensas tienen dos posibles orientaciones en el plano de la lámina: la primera corresponde a placas con orientación $\text{Au}(111)[1-10] \parallel \text{mica}(001)[100]$, y la segunda a placas cuya orientación está rotada 30° con respecto a las primeras $\text{Au}(111)[1-10] \parallel \text{mica}(001)[010]$, ver capítulo VII. Este es un hecho bien conocido como doble posicionamiento como ya se publicó a finales de los sesenta [Allpress67, Poppa71]. La relación de las intensidades de los picos de ambas orientaciones no es la misma para todo el conjunto de muestras estudiadas, lo que indica que la población de granos que corresponde a estas orientaciones varía de alguna manera aleatoria para experimentos diferentes.

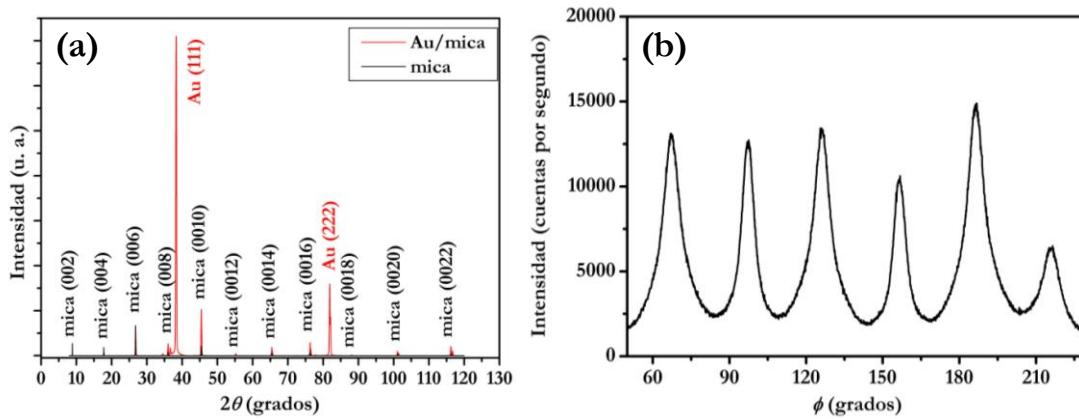


Figura II.5. (a) Difractograma de rayos x (θ - 2θ) de un sustrato de mica (negro) y de un sustrato de Au/mica (rojo). Los sustratos de mica presentan planos (001) paralelos a la superficie y las láminas de Au están altamente texturadas en la dirección $\langle 111 \rangle$. No hay evidencias de otros picos de difracción de Au. (b) Barrido azimutal alrededor del pico Au(420) mostrando una simetría de duodécimo orden que corresponde a dos posibles orientaciones de las placas cristalinas rotadas 30° . Sólo se muestra la mitad del barrido.

(c) Láminas delgadas de Au: Au/Au/mica

Sobre el sustrato de Au epitaxiado sobre mica a 673 K se han crecido láminas de 200 nm de espesor para compararlas con las láminas de Au sobre sustratos amorfos. El rango de temperaturas del sustrato varía desde RT hasta 673 K y la velocidad de crecimiento es de 10 Å/s . Después del crecimiento del sustrato de Au monocristalino sobre mica se deja enfriar el sustrato sin romper el vacío hasta alcanzar la temperatura de sustrato deseada para el segundo depósito de Au. De aquí en adelante la nomenclatura que se emplea para designar las láminas es $\text{Au}(\text{temperatura de sustrato} + \text{espesor})/\text{Au}/\text{mica}$.

II.3. Caracterización de láminas delgadas de Au

II.3.1. Caracterización de la morfología superficial

Con el fin de obtener información de los fenómenos que contralan el crecimiento de las láminas a partir de la morfología superficial de éstas, se han empleado dos técnicas de caracterización morfológica: (i) La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM: *Scanning Electron Microscopy*) que proporciona una imagen de la topografía a partir de la emisión secundaria de electrones; y (ii) la Microscopía de Efecto Túnel (STM: *Scanning Tunneling Microscopy*) en la que se obtienen imágenes a partir de la corriente túnel entre punta y muestra. Ocasionalmente se ha empleado la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM: *Atomic Force Microscopy*).

(a) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El funcionamiento de este microscopio se basa en la incidencia de un haz de electrones de hasta decenas de keV (electrones primarios) sobre una muestra. Los electrones interactúan con la muestra en la zona superficial de la misma produciendo distintos procesos que se pueden clasificar en: (i) procesos elásticos; los electrones primarios son dispersados en todas direcciones, llamados electrones secundarios retrodispersados (BSE: *backscattered secondary electrons*). (ii) procesos inelásticos; emisión de electrones secundarios (SE: *secondary electrons*), de electrones Auger, producción de radiación electromagnética (infrarrojo, visible, ultravioleta y rayos x), y vibraciones de la red. La detección de estas señales permite obtener imágenes superficiales o realizar microanálisis en zonas seleccionadas de la muestra. Las imágenes típicas se obtienen en SE o en BSE. De los electrones secundarios, formados debido a procesos de *scattering* inelástico múltiple, se escogen todos aquellos con energías menores de unos 50 eV. Una imagen típica de emisión secundaria (SE) se obtiene cuando se detectan estos electrones y se registran en función de la posición del haz de electrones sobre la muestra. La corriente de SE varía principalmente de acuerdo a diferencias en la topografía superficial de manera que proporciona información directa sobre la topografía superficial real de la muestra. En el caso de los electrones retrodispersados el número de cuentas durante un barrido depende del número atómico de los elementos de la muestra, así para un número atómico mayor se obtienen más cuentas que para uno más pequeño. De esta forma las imágenes en BSE proporcionan información sobre la composición de la muestra. Para una revisión más detallada se puede consultar por ejemplo el texto de Goldstein *et al.* [Goldstein92].

La Fig. II.7 es un esquema de un SEM en el que se observan algunas de las partes principales como el cañón de electrones, el sistema de lentes deflectoras, la posición de la muestra y el detector de electrones. Durante este trabajo se han empleado dos microscopios: un Hitachi S-2700 situado en el ICM-CCSIC, de filamento de tungsteno, que opera con un voltaje de aceleración entre 0.2 y 30 KV, y con una corriente máxima de emisión de 300 μ A, lo que permite una resolución nominal de 4 nm; y, un Jeol JSM-6500f situado en el CENIM-CCSIC, de filamento de emisión de campo, que tiene una resolución nominal de 1.5 nm a 15 KV o de 5 nm a 1 KV.

Las láminas de Au no requieren ninguna preparación con la condición de que su superficie debe estar en contacto con el portamuestras; para ello se emplearon cintas conductoras de doble cara de carbón o cobre, y pintura de plata.

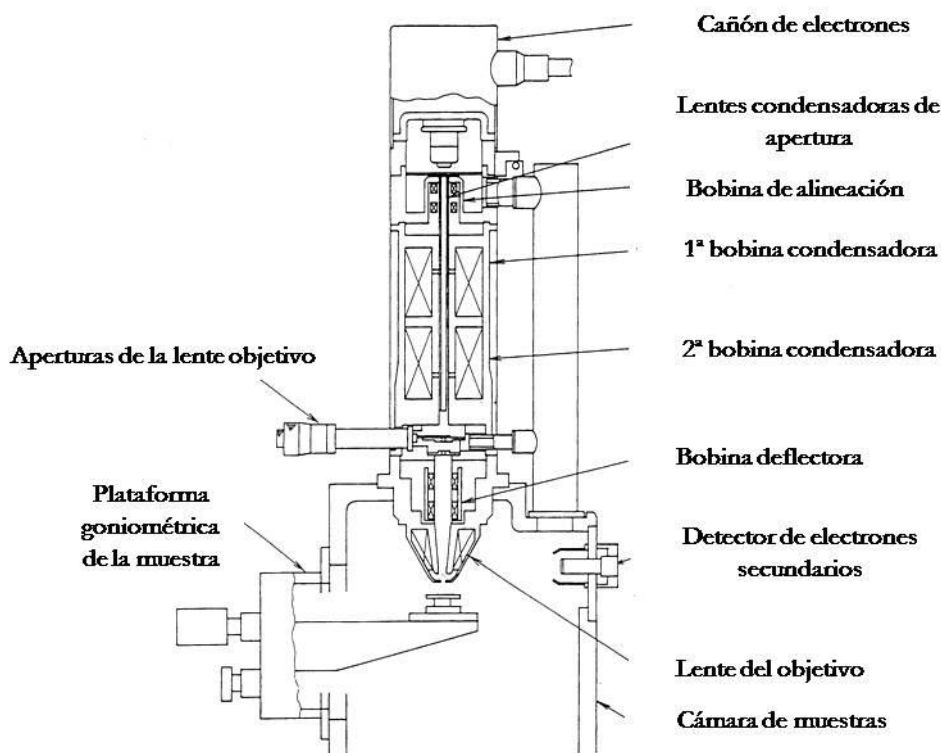


Figura II.7. Esquema de las partes principales de un microscopio electrónico de barrido: cañón de electrones, sistema de lentes deflectoras, posición de la muestra y detector de electrones. El esquema corresponde a un Hitachi S-2700.

(b) Microscopía de Efecto Túnel (STM)

Ésta es una de las técnicas más útiles empleadas en ciencia de superficies [ver por ejemplo Chen93, Stroscio93]. Cuando una punta metálica se sitúa sobre una superficie conductora a una distancia del orden del nanómetro, las funciones de onda de la punta y de la muestra solapan a través de la barrera túnel. Si además se aplica una diferencia de potencial, V , entre la punta y la muestra los electrones pueden pasar mediante efecto túnel

de la punta a la muestra, o viceversa, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado. En el primer caso, los electrones fluyen desde los estados ocupados de la punta a los estados vacíos de la muestra y en sentido inverso en el segundo caso. Esta corriente túnel, I_T , tiene una dependencia exponencial negativa con la separación entre punta y muestra, y como consecuencia está localizada entre los últimos átomos del ápice de la punta y los átomos de mayor altura de la superficie de la muestra. Dicha dependencia confiere a esta técnica una gran sensibilidad y una importante resolución tanto vertical como lateral. Las variaciones de corriente túnel están relacionadas con la distancia punta muestra y con la densidad local de estados (LDOS: *local density of states*) de la muestra.

El movimiento tridimensional de la punta sobre la muestra, o de la muestra sobre la punta, está controlado a través de un sistema de piezoeléctricos. El modo más común de funcionamiento del microscopio es el llamado modo de corriente constante o topográfico. En este modo el valor de la corriente túnel se fija de antemano. Las variaciones en la topografía producen variaciones en la corriente túnel que son compensadas por un sistema de retroalimentación que controla el valor del voltaje aplicado al piezo z variando así la distancia punta-muestra hasta que la variación de corriente se anula. Este voltaje aplicado en cada punto durante el barrido horizontal es la intensidad de dicho punto en la imagen de STM y resulta proporcional a las variaciones de altura de la superficie, aunque también está relacionado con las variaciones de estructura electrónica en el caso de estructuras atómicas planas y alta resolución lateral.

La mayoría de las imágenes topográficas de STM obtenidas en las láminas delgadas de Au se realizaron con un STM Hitachi V-3000 insertado dentro de la campana de un SEM Hitachi S-2700, como se muestra en la Fig. II.8(a). Las medidas se hicieron con un vacío del orden de 10^{-6} Torr a RT. La cabeza del STM forma un ángulo de 45° con la columna del SEM de manera que es posible realizar simultáneamente imágenes de SEM y STM. Para trabajar en esta configuración los piezoeléctricos tienen un recubrimiento que los protege de la radiación electrónica. El movimiento tridimensional de la punta está controlado a través de un trípode de piezoeléctricos con sensibilidades de 90 nm/V para los ejes de barrido x e y , y de 30 nm/V para el barrido en el eje z . A su vez, el movimiento de aproximación de la punta a la muestra está controlado por otro sistema de piezoeléctricos de menor sensibilidad. Todo el microscopio está aislado de vibraciones a través de un sistema neumático y, en particular, el STM está aislado de la campana del microscopio a través de un sistema adicional de separadores de Viton.

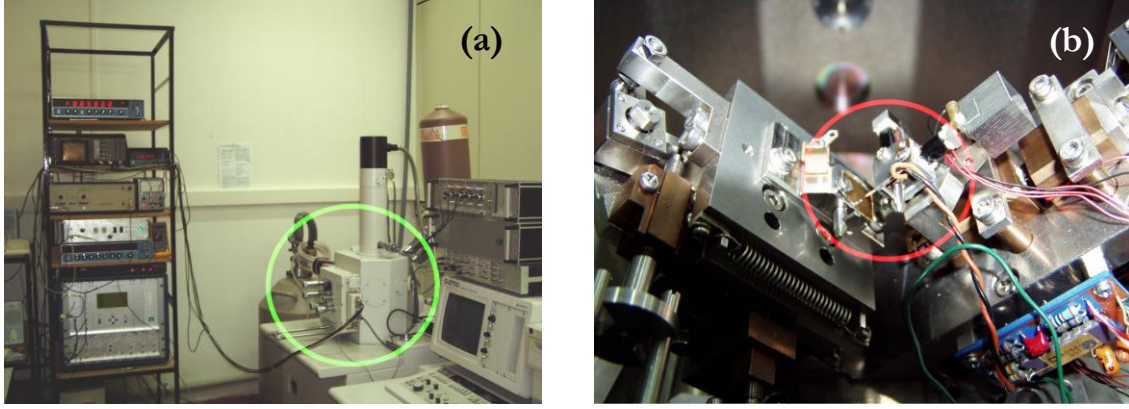


Figura II.8. (a) Fotografía del laboratorio de STM en el ICM-SCIC. La cabeza del STM Hitachi V-3000 (círculo verde) está dentro de la campana de un SEM Hitachi S-2700. (b) Fotografía de la cabeza del STM mostrando dentro del círculo rojo una lamina delgada de Au, la punta de wolframio y su reflejo sobre la muestra lo que indica su proximidad, y también un par de piezoeléctricos (ejes x y z) con recubrimientos contra los electrones de color negro.

Las puntas de wolframio se obtuvieron mediante el ataque electroquímico de un alambre de 0.8 mm de diámetro (adquirido en Goodfellow [Goodfellow]) usando KOH como electrolito y un voltaje dc [Oliva96]. Se emplearon diferentes voltajes y concentraciones para optimizar el proceso de fabricación de las puntas. La forma de la punta se comprueba con el SEM antes de llevar a cabo las medidas de STM. La Fig. II.9 muestra algunos valores típicos de un proceso de ataque electroquímico y dos puntas obtenidas en diferentes ataques. La estimación del radio efectivo de la punta en la obtención de imágenes se realiza en la sección II.4.2.

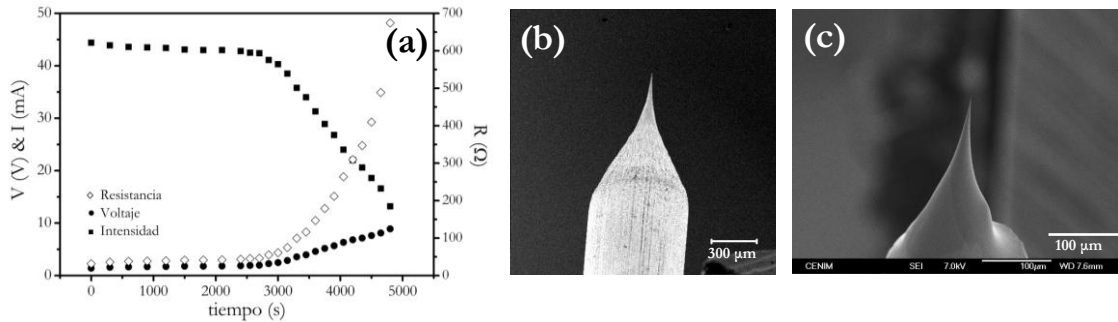


Figura II.9. (a) Proceso típico de ataque electroquímico para fabricar puntas de STM en el que se muestran el voltaje (●), la intensidad (■), y la resistencia (◇). (b)-(c) Puntas de STM obtenidas mediante estos ataques. La punta de (b) es el resultado del proceso representado en (a).

El barrido y adquisición de las imágenes está controlado a través de una electrónica fabricada en el ICM-SCIC. Las medidas de STM se llevaron a cabo en modo topográfico con una corriente túnel de unos $I_T = 0.5$ nA y con un voltaje punta muestra de unos $V = +50$ mV. El área de la superficie barrida se digitalizó en una matriz de 256 x 256

píxeles, normalmente con una frecuencia de barrido de 200 Hz. Las imágenes típicas son de 800 nm x 800 nm, lo que lleva a una resolución de 3.125 nm/píxel.

Las medidas de varias muestras fueron cotejadas en un STM Omicron STM1 en ultra alto vacío que está situado en el ICMM-CSIC con una electrónica y un software de Nanotec Electrónica S.L. [Nanotec]. Las puntas de STM también se obtuvieron electroquímicamente de alambre de wolframio y se afilaron *in situ* mediante un tratamiento térmico a alto voltaje hasta que se obtiene una emisión de campo estable. Las condiciones experimentales fueron: $I_T = 0.5$ nA, $V = 1.2$ V y 512 x 512 píxeles.

(c) Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)

La microscopía de fuerzas de barrido (SFM: *scanning force microscopy*) se ha convertido en una de las técnicas más potentes (o quizás más populares) y de más variada aplicación en ciencia de superficies [ver por ejemplo Sarid91, Wiesendanger94]. Se basa en la detección de las fuerzas que hay entre una punta y la superficie de la muestra. En la mayoría de los casos la punta se monta en la parte final de un fleje que actúa como sensor de fuerzas. Las fuerzas entre la punta y la muestra producen una deflexión del fleje o cambios en las propiedades dinámicas de éste. La mayoría de los microscopios utilizan la deflexión de haz para medir la deflexión o torsión del fleje. Este método consiste en un haz de luz, normalmente un láser, que incide en la parte final del fleje y cuya reflexión se monitoriza en un fotodiodo de cuatro segmentos que permite detectar tanto la deflexión perpendicular del fleje como la torsión. El término Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM: *Atomic Force Microscopy*) se usa generalmente porque las fuerzas que hay entre átomos separados distancias de red están dentro del rango de detección de fuerzas del microscopio.

Se pueden obtener imágenes de la superficie de la muestra con distintos modos de medida del microscopio. En particular, en este trabajo se han empleado los modos de contacto y de *tapping*.

Modo de contacto: en este modo, la punta y la muestra se encuentran en contacto, o extremadamente cerca, por lo que la interacción que hay entre ellas está compuesta de fuerzas repulsivas. La deflexión del fleje se fija de antemano y el sistema de retroalimentación se encarga de mantener ese valor controlando la deflexión perpendicular debida a la fuerza normal. Una de las desventajas de este modo de medida es que existe una torsión del fleje muy fuerte debida a la fuerza de adhesión. Las fuerzas normal y lateral se registran simultáneamente dando lugar a imágenes topográficas o imágenes relacionadas con la fricción entre punta y muestra. Los flejes empleados en este modo son blandos, es

decir, tienen constantes de fuerza pequeñas, debido a que tienen que ser menores que la constante efectiva que mantiene juntos los átomos de la muestra, la cual está en el orden de 1 a 10 N/m.

Modo de *tapping*: en este modo dinámico [García02] se hace oscilar el fleje cerca de la superficie de la muestra con una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia. Tanto la amplitud como la frecuencia o la fase de la oscilación se modifican debido a la interacción entre la punta y la muestra. El sistema de retroalimentación mantiene fija una de estas tres magnitudes. En el caso del modo *tapping* es la amplitud la que se fija de antemano. A pesar de que este modo pertenece al régimen repulsivo, y que la punta puede llegar a tocar la muestra, o a estar extremadamente cerca de ella, las fuerzas de adhesión se ven reducidas en gran medida durante el barrido. La amplitud y la diferencia de fase entre el voltaje aplicado al fleje y las oscilaciones detectadas se pueden registrar simultáneamente. La amplitud está relacionada con la topografía de la muestra y la fase con la rigidez y la viscoelasticidad de ésta.

Las medidas se realizaron en el ICMM-CSIC con un microscopio de Nanotec Electronica S.L. [Nanotec]. El microscopio está controlado a través de una electrónica, Dulcinea versión 1.0.1, y un programa WSxM (*Windows Scanning [where x = Force, Tunnelling, Near Optical, etc.] Microscope*) [Horcas07] que se emplea en la adquisición de datos y en el procesamiento de imágenes de SPM.

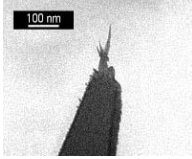
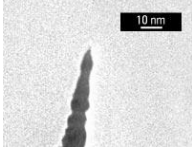
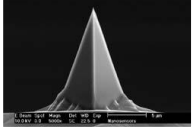
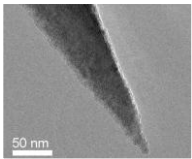
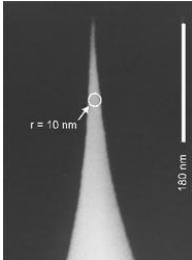


Figura II.10. Fotografía de la cabeza de un AFM situado en el ICMM-CSIC.

La cabeza del AFM está montada sobre un sistema antivibratorio (Fig. II.10) compuesto por: (i) una serie de anillos de aluminio apilados con pequeños cilindros de Viton entre cada uno de los anillos para aislar el microscopio de las altas frecuencias [Oliva98]; y por (ii) una losa de granito y más elastómeros para aislar el microscopio de las bajas frecuencias.

Una vez situada la punta encima de la muestra manualmente, la aproximación de la punta a la muestra se lleva a cabo automáticamente. Un láser de longitud de onda de 632 nm, un fotodiodo de cuatro cuadrantes y la electrónica controlan los movimientos de deflexión y de torsión del fleje. Durante el proceso de barrido los movimientos horizontal y vertical de la muestra están controlados por un piezoeléctrico cilíndrico. Se han empleado dos piezoeléctricos distintos: uno largo con una calibración de 239 nm/V en los ejes x e y, y de 35.78 nm/V en el eje z; y uno corto con una calibración de 55.2 nm/v en los ejes x e y, y de 18.07 nm/V en el eje z. El piezoeléctrico largo permite un barrido horizontal de unas 70 μm x 70 μm y vertical de unas 12 μm . El corto permite un barrido horizontal de unas 10 μm x 10 μm y vertical de unas 2 μm .

Tabla II.I. Especificaciones comerciales de las puntas de AFM empleadas en este trabajo: compañía, fotografía, detalles del fleje (t , espesor; l , longitud; w , ancho; k , constante de fuerzas; f , frecuencia de resonancia; forma, recubrimiento, aplicaciones, y material), y detalles de la punta (r , radio de curvatura; h , altura; forma, cono, y material).

Puntas de AFM	Flejes	Puntas
 	<p>HIRES/DP18/AlBS de Mikro Masch Spain http://www.spmtips.com</p> <p>Forma rectangular, hecho de Si. Recubierto en el lado opuesto con 30 nm de Al. Aplicaciones para imágenes topográficas.</p> <p>T = (típico) 2.0 μm; (rango) 1.5 – 2.5 μm l = $230 \pm 5 \mu\text{m}$ w = $40 \pm 3 \mu\text{m}$</p> <p>k = (típico) 3.5 N/m; (rango) 2.0 – 5.5 N/m f = (típico) 75 KHz; (rango) 60 – 90 KHz</p>	<p>Punta extra en el ápice de diamante y muy afilada r (punta extra) = (típico) 1 nm h (punta extra) = 100 - 200 nm Rugosidad recomendada de la superficie < 20 nm</p>
 	<p>PPP-FM de Nanosensors http://www.nanosensors.com</p> <p>Forma rectangular, hecha de Si. Sin recubrimiento en el lado opuesto. Aplicaciones para modulación de fuerza, no contacto y <i>tapping</i>.</p> <p>T = (típico) 3.0 μm; (rango) 2.0 – 4.0 μm l = (típico) 225 μm; (rango) 215 – 235 μm w = (típico) 30 μm; (rango) 20 – 35 μm</p> <p>k = (típico) 2.8 N/m; (rango) 0.5 – 9.5 N/m f = (típico) 75 KHz; (rango) 45 – 115 KHz</p>	<p>Pirámide poligonal de Si r < 7 nm h = 10 - 15 μm <i>medio-cono</i> = 20 – 25° según el eje del fleje; 25 – 30 ° en el lado; virtualmente cero en el ápice</p>
	<p>SSS-NCHR de Nanosensors http://www.nanosensors.com</p> <p>Forma rectangular, hecho de Si. Recubierto en el lado opuesto con 30 nm de Al. Aplicaciones para no contacto y <i>tapping</i>.</p> <p>T = (típico) 4.0 μm; (rango) 3.0 – 5.0 μm l = (típico) 125 μm; (rango) 115 – 135 μm w = (típico) 30 μm; (rango) 30 – 45 μm</p> <p>k = (típico) 42 N/m; (rango) 10 – 130 N/m f = (típico) 330 KHz; (rango) 204 – 497 KHz</p>	<p>Cónica de Si tipo n r = (típico) 2 nm (menos de 5 nm) h = 10 - 15 μm <i>medio-cono</i> < 10 ° a 200 nm del ápice</p>

Al principio, la mayoría de las imágenes se adquirieron en modo contacto, sin embargo, con el fin de reducir los efectos de convolución entre punta y muestra (ver sección II.4.3) se emplearon puntas con menores radios de curvatura y el modo *tapping* para minimizar el daño de estas puntas. Las especificaciones comerciales de los flejes y puntas de menor radio de curvatura usadas en este trabajo se detallan en la Tabla II.I.

II.3.2. Caracterización de la microestructura

La información sobre microestructura de las láminas se ha obtenido mediante observaciones de microscopía electrónica, tanto de transmisión (TEM: *Transmission Electron Microscopy*) como de barrido (SEM), y mediante difracción de rayos x (XRD: *X-Ray Diffraction*).

(a) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El funcionamiento de este tipo de microscopio se basa en un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, del orden de centenares de kV, que focalizado por un sistema condensador de lentes electromagnéticas, incide sobre una pequeña área de la muestra. Otro sistema de lentes se encarga de focalizar aquellos electrones que atraviesan la muestra en una pantalla fosforescente que puede ser intercambiada por una placa fotográfica o digital donde son registrados. Los electrones que atraviesan la muestra aportan información de la estructura interna de la muestra. La resolución instrumental para muestras de calidad apropiada es menor de 2 Å.

Distintos equipos se emplearon para caracterizar la microestructura de las láminas: un Jeol JEM-2010 operado a 200KV y localizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), un Jeol JEM-4000-EX operado a 400KV en el Centro de Microscopía Electrónica “Luis Bru” (UCM), y un Jeol 2000-FXII operado a 200KV en el ICMM-CSIC. Todos ellos se han utilizado en modo de imagen para obtener información del espacio real o en modo de difracción de área seleccionada (SAED: *Selected Area Electron Diffraction*) para obtener información del espacio recíproco. En la Fig. II.11 se muestra un diagrama del funcionamiento de ambos modos, (a) de imagen y (b) de difracción.

Las imágenes de TEM se han adquirido normalmente con unos 150.000 aumentos y los diagramas SAED con una longitud de cámara típica de 80 cm.

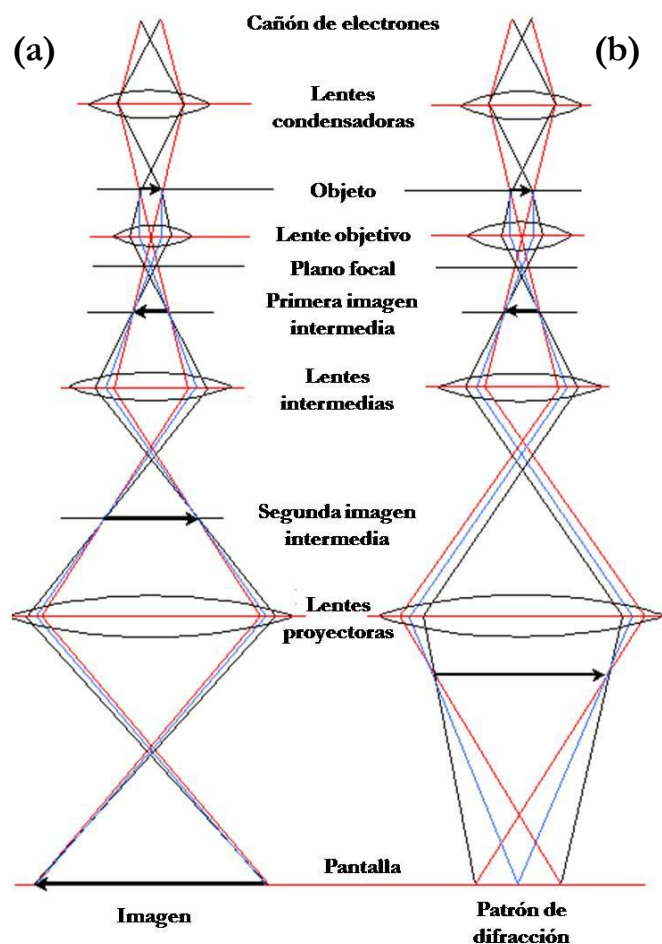


Figura II.11. Esquema del funcionamiento del TEM funcionando en modo (a) imagen y en modo (difracción).

Au/SiO_x/Si(100): Las muestras para TEM se han preparado levantando una parte de la lámina delgada de Au del sustrato de SiO_x/Si(100) y montándola en una rejilla de cobre de TEM. Todo esto se ha realizado siguiendo técnicas clásicas de microscopía electrónica [Bradley61]:

(i) Una lámina gruesa de colodión se preparó dejando que varias gotas de una solución al 2% de colodión en acetato de amilo se extendiesen sobre un vidrio. Una vez que la lámina de colodión está seca se levanta por flotación en agua destilada y se deja secar.

(ii) Una solución diluida de un adhesivo de contacto se aplicó a las superficies de las láminas de Au/SiO_x/Si(100) y de colodión.

(iii) Después de que el adhesivo está seco, la lámina de colodión se pega a la de Au/SiO_x/Si(100) presionando ligeramente ambas láminas y, levantando la lámina de colodión rápidamente es posible desprender la lámina de Au del sustrato.

(iv) La bicapa de colodión-Au se coloca encima de las rejillas de TEM y éstas en un puente de papel inmerso en acetato de amilo. Se mantiene así durante unas dos horas y

después se transfiere a un nuevo puente de acetato de amilo en el que permanecen durante más tiempo.

Después del tratamiento, sólo una lámina delgada de Au limpia permanece encima de la rejilla, como se aprecia en las imágenes de SEM de la Fig. II.12(a)-(b) donde se muestran unas láminas delgadas de Au, de 100 y 200 nm de espesor, respectivamente, sobre rejillas de TEM.

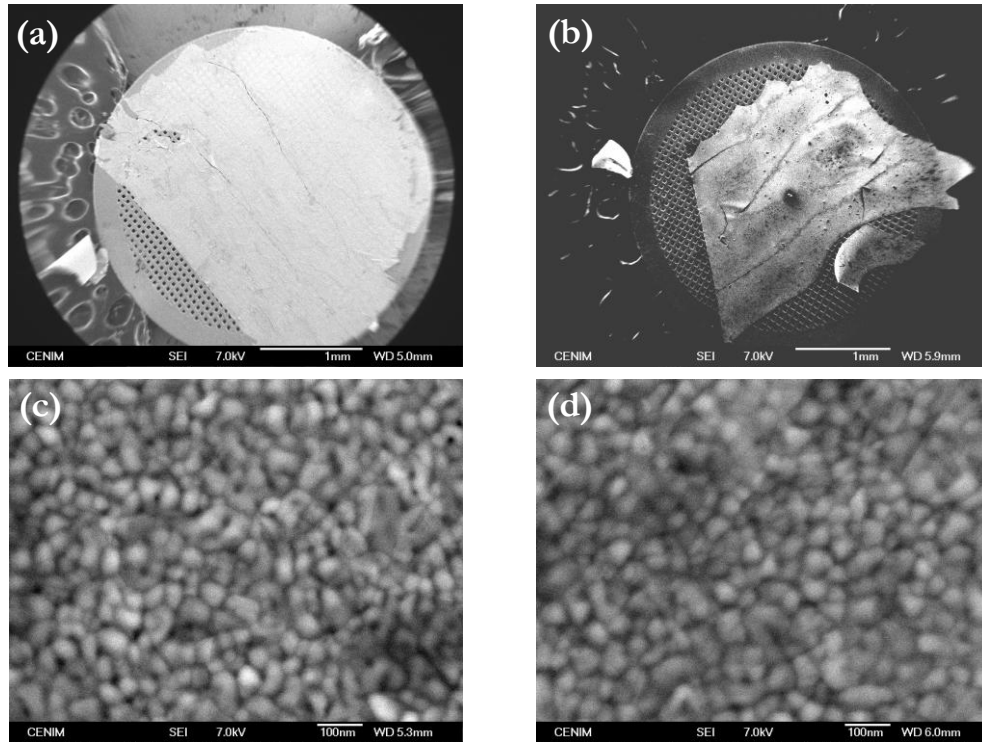


Figura II.12. Imágenes de SEM de láminas delgadas de Au de (a) 100 y (b) 200 nm de espesor despegadas del sustrato de $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ y montadas sobre las rejillas de TEM. Las imágenes de SEM de una lámina delgada de 200 nm de espesor (c) antes (d) y después del tratamiento de despegue, imagen de (b), no muestran evidencias de daños durante el tratamiento de despegue.

Muestras de láminas de Au con espesores de hasta 200 nm se montaron en rejillas de TEM. Se obtuvieron imágenes de SEM y de STM para comprobar el posible daño causado durante el tratamiento de despegue de las láminas de Au. Aparentemente no hay ninguna evidencia que permita distinguir las imágenes obtenidas en las rejillas de TEM de las que se adquirieron en las láminas depositadas en el $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. Esto indica que el tratamiento no produce daños aparentes en las láminas de Au montadas sobre las rejillas de TEM. A modo de ejemplo, en la Fig. II.12(c)-(d) se muestran imágenes de SEM de una muestra de $\text{Au}(200\text{nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ antes y después del tratamiento de despegue.

(b) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica no sólo se ha empleado para adquirir imágenes superficiales como se describió en la sección II.3.1, sino que también se utilizó para observar secciones transversales en láminas de Au fracturadas y así obtener información sobre la microestructura de éstas. Inicialmente las fracturas en las láminas de Au/SiO_x/Si(100) se realizaron fracturando el sustrato de silicio y consecuentemente la lámina de Au. Dos clases de fracturas se identificaron en las secciones transversales de las láminas de Au como se muestra en la Fig. II.13:

(i) En la mayoría de los casos tuvo lugar un estiramiento (*stretching*) y una disminución del espesor (*thinning*) que produjo una deformación permanente de la lámina de Au y su posterior fractura. Se trata de una fractura dúctil. En algunos trabajos se ha empleado este proceso de *thinning* para estudiar la deformación plástica en láminas de Au [Matsukawa03].

(ii) En el resto de los casos la sección transversal corresponde a un proceso de cizalladura (*shearing*) en el que la lámina de Au aparece poco deformada.

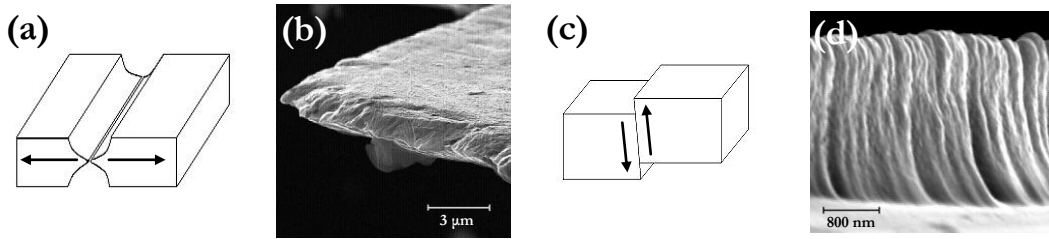


Figura II.13. Principales fracturas producidas en las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) a partir de la fractura del sustrato: (a) Esquema e (b) imagen de SEM del proceso de estiramiento y adelgazamiento con deformación permanente y posterior fractura. (c) Esquema e (d) imagen de SEM del proceso de cizalladura y posterior fractura. Las escalas de las imágenes son de: (b) 3 μm, y (d) 800 nm.

Se ha empleado un método alternativo para realizar otras fracturas en las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) y Au/Au/mica. Una punta de STM se utiliza para arañar manualmente la superficie de las láminas de tal forma que se producen pliegues en la parte final del arañazo y así es posible observar la sección transversal de las láminas a cada lado del arañazo o en la cresta de estos pliegues que es donde en algunas ocasiones la lámina se rompe sin deformación aparente. Estas fracturas han resultado de gran utilidad a la hora de estudiar la microestructura de las láminas ya que al no estar deformadas permiten observar las secciones transversales con más facilidad. En la imagen de SEM de la Fig. II.14(a) se puede ver el resultado de uno de estos arañazos sobre una lámina de Au(600nm)/SiO_x/Si(100). Las imágenes de SEM de las Fig. II.14(b)-(c) son sucesivos zooms de las imágenes anteriores. En las crestas de los pliegues que aparecen en la parte

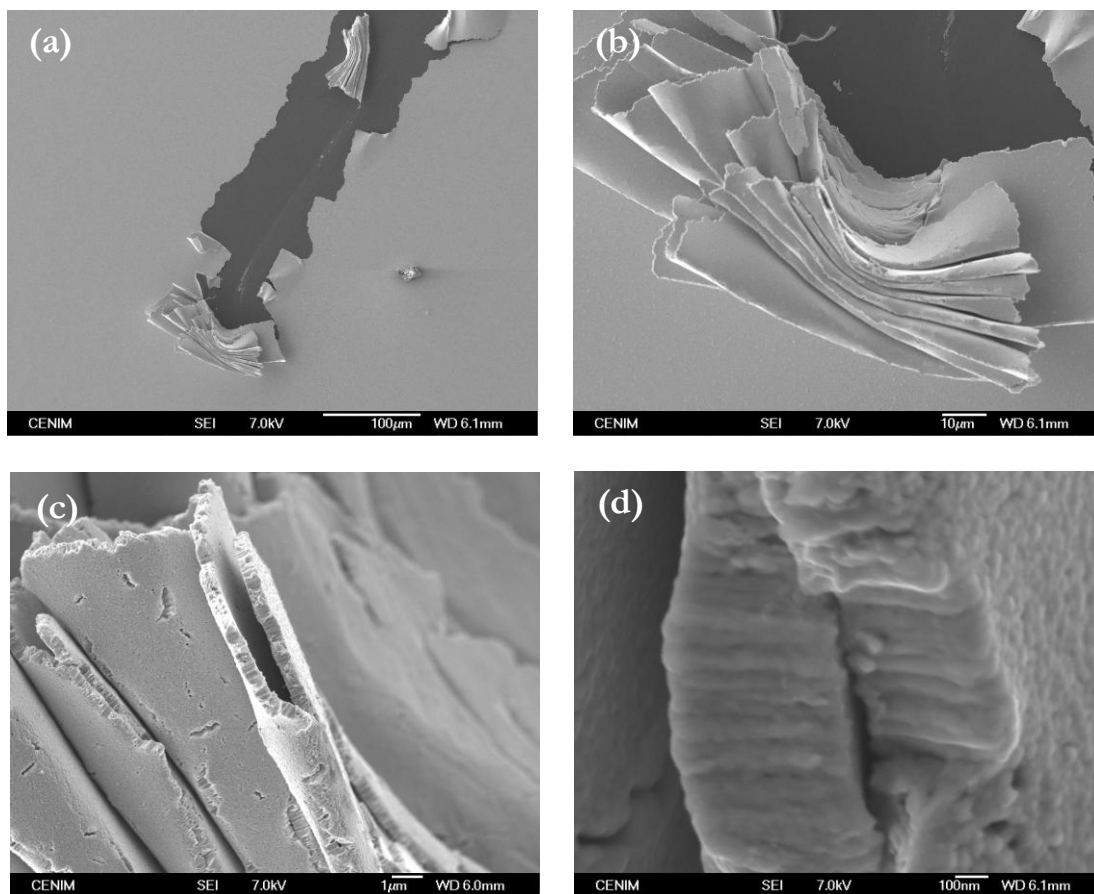


Figura II.14. (a)-(d) Imágenes de SEM de un arañazo realizado con una punta de STM sobre una lámina de Au(600nm)/SiO_x/Si(100). Se pueden ver las ondulaciones y fracturas que se producen al final del arañazo. La imagen (b) es un zoom de (a), y la imagen (c) es un zoom de (b). Las barras blancas son las escalas de: (a) 100 μm, (b) 10 μm, (c) 1 μm, y (d) 100 nm.

final de los arañazos, como se muestra en estas imágenes, se puede observar una fractura aparentemente no dañada que muestra claramente la microestructura de estas láminas.

(c) Difracción de rayos x (XRD)

Los experimentos se han realizado en un difractómetro de rayos x de dos círculos (D8 Brucker-AXS) situado en el ICM-SCIC. Las condiciones de trabajo de la fuente de rayos x han sido de 40 kV y 30 mA para la línea K α del Cu. Las líneas de doblete K α 1 y K α 2 con longitudes de onda $\lambda_{K\alpha1}=1.54056 \text{ \AA}$ y $\lambda_{K\alpha2}=1.54439 \text{ \AA}$ respectivamente aparecen normalmente resueltas en los difractogramas de rayos X. Cuando no ha sido posible resolverlas la línea K α se aproxima al valor promedio de ambas contribuciones $\lambda_{K\alpha}=1.54184 \text{ \AA}$. Se realizaron barridos estándar tipo θ - 2θ (en configuración de Bragg-Brentano), curvas tipo *rocking* y barridos azimutales.

La mayoría de las medidas que se llevaron a cabo en las muestras fueron realizadas con el objeto de estudiar la cristalinidad de las láminas de Au/Au/mica.

II.3.3. Técnicas relacionadas con la medida del espesor

El espesor de las láminas se midió mediante perfilometría o mediante interferometría Tolansky [Tolansky48]. Se realiza un proceso cíclico de comparación entre el espesor nominal dado por la balanza de cuarzo y el espesor medido mediante interferometría Tolansky hasta que ambos valores coinciden. Después de esto la mayoría de las veces se emplea el valor de la balanza de cuarzo. A pesar de que el valor de la balanza es bastante exacto, el espesor de las láminas se ha comprobado finalmente con un perfilómetro, en la mayoría de los casos un Sloan Dektak-3030.

II.4. Procesado de imágenes de SPM

II.4.1. Procesado y análisis de imágenes de SPM

Las imágenes de STM o AFM adquiridas corresponden a una matriz bidimensional de números reales, M , cuyas dimensiones están dadas en píxeles, N_x y N_y . Normalmente son matrices cuadradas con $N_x = N_y = N = 256$ ó 512 . El factor de conversión entre píxeles y unidad de longitud, $f = L/N$, indica la separación entre puntos de la matriz. El elemento de matriz $z_{ij} = M_{ij}$ representa la altura de la superficie en el punto de la matriz (i, j) o en el punto de la superficie $(i \times f, j \times f)$.

Durante este trabajo se han empleado diversas rutinas y programas para procesar las matrices de las imágenes. El procesado inicial de las imágenes se ha realizado mediante el software WSxM de Nanotec [Horcas07]. Para otros análisis específicos, necesarios para la interpretación de los datos, se han realizado programas en C/C++, Visual Basic, Mathematica [Mathematica] y Mathcad [Mathcad].

II.4.2. Parámetros y funciones estadísticas básicas

(a) Sustracción de un plano global: debido a que la punta no está siempre perpendicular a la superficie los datos aparecen bajo cierta pendiente. Al sustraer un plano global de dicha pendiente la imagen queda nivelada. Esta es la única rutina empleada en las imágenes antes de calcular la rugosidad de las mismas.

(b) Histogramas de altura: representan el número de puntos con altura comprendida entre z y $z + \Delta z$ como función de z , donde z varía entre los valores de altura mínimo, z_{\min} , y máximo, z_{\max} , siendo $\Delta z = (z_{\max} - z_{\min})/n$ el tamaño del intervalo y n el

número de intervalos. Las Fig. II.15.(b) y (d) muestran los histogramas de altura de las imágenes de la Fig. II.15(a) antes y (c) después de sustraer el plano global.

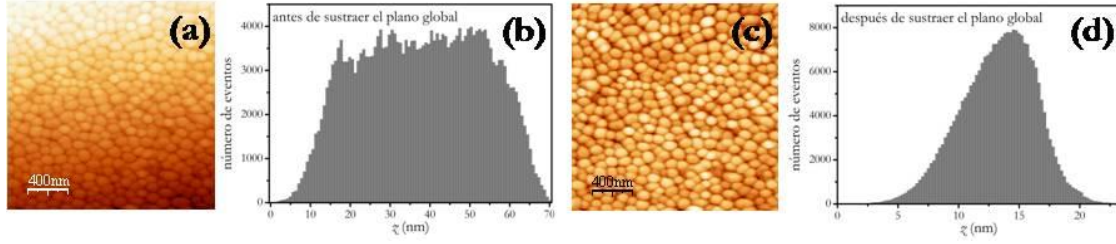


Figura II.15. (a), (c) Imágenes de AFM de una lámina de Au(373K+200nm)/Au/mica antes y después de sustraer el plano global, respectivamente. Tamaño de las imágenes: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$. (b), (d) Histogramas de altura de las imágenes de AFM. Una vez que se ha sustraído el plano global la rugosidad cambia desde 15.22 nm hasta 3.08 nm y la diferencia de alturas desde 70.88 nm hasta 23.43 nm.

(c) Rugosidad o ancho de intercara: es la raíz cuadrada de la desviación cuadrática media (rms: *root mean square*) de las alturas y se calcula directamente de las imágenes de STM o AFM aplicando la fórmula,

$$w = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (z_{ij} - z_m)^2}, \quad (\text{II.1})$$

siendo z_m la altura media,

$$z_m = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} z_{ij}. \quad (\text{II.2})$$

Los valores de rugosidad de todas las láminas delgadas presentados en este trabajo son valores medios obtenidos de la rugosidad de distintas imágenes de STM adquiridas sobre la misma muestra y sobre muestras diferentes depositadas bajo las mismas condiciones experimentales.

(d) Tamaño de las estructuras superficiales: corresponde al tamaño lateral de las estructuras que aparecen en las imágenes. Como método básico para calcularlo se ha deducido dicho parámetro a partir de la densidad de estructuras superficiales que aparecen en una imagen. El número de estructuras se obtiene mediante conteo teniendo en cuenta correcciones por efectos de intersección con los bordes. El área media de cada estructura se obtiene dividiendo el área de la imagen por el número de estructuras que aparecen y, asociando cada estructura a un hexágono regular, el tamaño medio de cada estructura corresponde al doble de la apotema de dicho hexágono. A este método lo llamaremos método de conteo. Las imágenes en general contienen estructuras de 5 a 7 lados lo que

justifica la aproximación hexagonal, Fig. II.16. En cualquier caso si en vez de un hexágono las estructuras se asemejan a un círculo la diferencia en el tamaño es de un 5%.

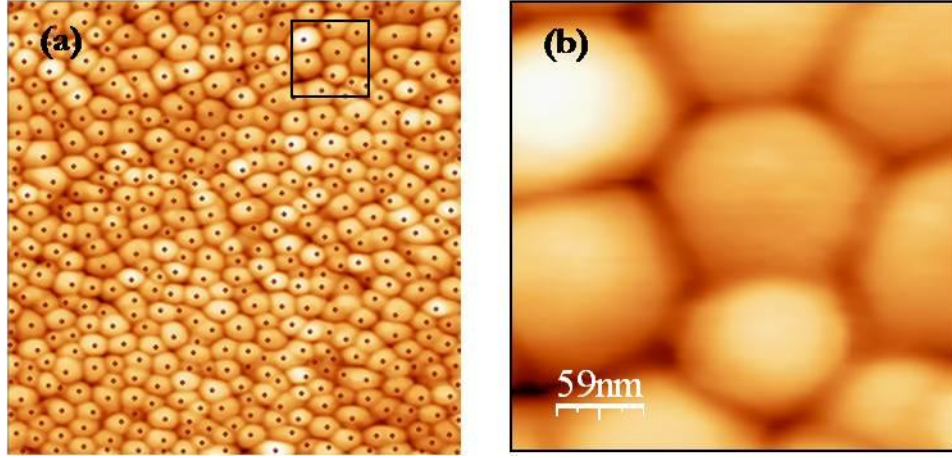


Figura II.16. (a) Imagen de AFM en la que se muestra el método de conteo (puntos) para calcular el tamaño lateral de las estructuras superficiales. La imagen de (b) es un zoom de (a) donde se muestran estructuras superficiales con forma hexagonal. Tamaño de las imágenes: (a) $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, y (b) $297\ \text{nm} \times 297\ \text{nm}$. El recuento es de 461 estructuras lo que equivale a un tamaño lateral de $d_m = 100.08\ \text{nm}$.

Los datos obtenidos para el tamaño de las estructuras superficiales concuerdan con los resultados obtenidos por un método estadístico diferente y más sofisticado que se desarrolla en el capítulo IV.

(e) Pendiente morfológica: se define como el cociente entre el ancho de intercara y la mitad del tamaño lateral, $m_s = 2w/d_m$. Este valor proporciona información sobre la forma de las estructuras superficiales y es especialmente interesante cuando su valor se satura durante el crecimiento.

(f) Función de autocorrelación de alturas (HHCF): es una función estadística definida como,

$$G(k, l) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (z_{ij} - z_m)(z_{i+k, j+l} - z_m). \quad (\text{II.3})$$

Esta función proporciona información sobre las longitudes características presentes en la superficie y sobre cualquier periodicidad de la imagen. Es una autoconvolución de la imagen que puede obtenerse a partir la transformada de Fourier del producto de las transformadas de Fourier de la imagen. En la Fig. II.17(a) se representan una serie de estructuras con forma paraboloidal que están distribuidas siguiendo un patrón hexagonal irregular. El tamaño lateral de las estructuras es de 100 nm aunque la separación entre ellas depende de la dirección. La HHCF se ha representado en la Fig. II.17(b). Los perfiles de

altura trazados en la imagen se han representado en negro en las Figs. II.17(c)-(d) junto con los que se han trazado en la HHCF que se han representado en rojo. Se puede observar que los perfiles de altura a lo largo de direcciones diferentes están correlacionados con los perfiles obtenidos de las HHCFs mostrando que esta función es sensible a distintas periodicidades de la superficie.

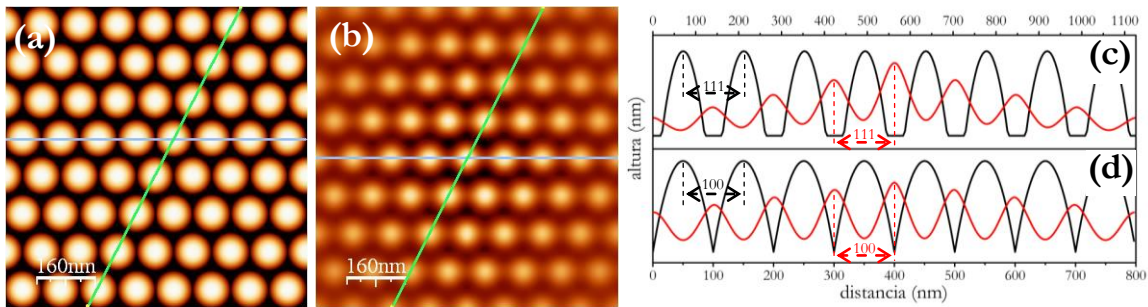


Figura II.17. (a) Imagen de una serie de estructuras paraboloidales siguiendo un patrón hexagonal irregular. (b) HHCF. Se han trazado dos perfiles de altura en (a) y (b). (c) Perfiles de altura diagonales dibujados en verde en (a) y (b). La distancia entre paraboloides es de 111 nm. El perfil negro corresponde a la imagen y el rojo a la HHCF. (d) Perfiles de altura horizontales dibujados en azul en (a) y (b). La distancia entre paraboloides es de 100 nm. El perfil negro corresponde a la imagen y el rojo a la HHCF.

II.4.3. “Convolución” con la punta

La forma de la punta es uno de los parámetros más importantes a la hora de medir con precisión la morfología de las láminas delgadas. Si la superficie es muy plana la influencia de la punta es baja puesto que sólo los últimos átomos del ápice de la punta participan en las medidas. Sin embargo, si la superficie es rugosa y las estructuras superficiales son grandes, no sólo participan estos últimos átomos del ápice de la punta sino que la forma de la punta realmente influye en las medidas. Durante el proceso de barrido la interacción se puede detectar en otras partes de la punta antes que en el ápice y consecuentemente la medida no se corresponde con la morfología real de la superficie sino que es una convolución entre la geometría de la punta y la de la muestra. [Villarubia97].

Si la geometría de la punta es conocida entonces es posible reconstruir la superficie real a partir de las imágenes adquiridas. Un método para conocer dicha geometría es reconstruir la forma de la punta a partir de la morfología real de alguna superficie conocida y de la morfología medida [Reiss90]. Sin embargo es una tarea muy complicada puesto que se requiere por una parte conocer con precisión la morfología superficial y por otra suponer que la geometría de la punta no varía entre unos barridos y otros. A pesar de estas dificultades es posible estimar la geometría de la punta a partir de las imágenes adquiridas mediante un método de reconstrucción “ciego” basado en realizar sobre la superficie

operaciones morfológicas de dilatación y erosión [Williams96, Dongmo96]. En la Fig. II.18 se muestra un perfil de alturas (negro) obtenido con los valores típicos de las protrusiones superficiales más pequeñas de una lámina de Au(30 nm)/SiO_x/Si(100) al que se le han aplicado diversas deconvoluciones con puntas esféricas de radios que varían entre 1 y 7 nm. A partir de cierto radio la estructura deconvolucionada no se corresponde con el perfil de alturas de una protrusión superficial real con lo que se obtiene un límite superior para el radio de la punta. Los valores posibles obtenidos para el radio de la punta son $r \leq 2$ nm. En algunos cálculos realizados en este trabajo se han empleado valores del radio de la punta sobrestimados por debajo de 4 nm.

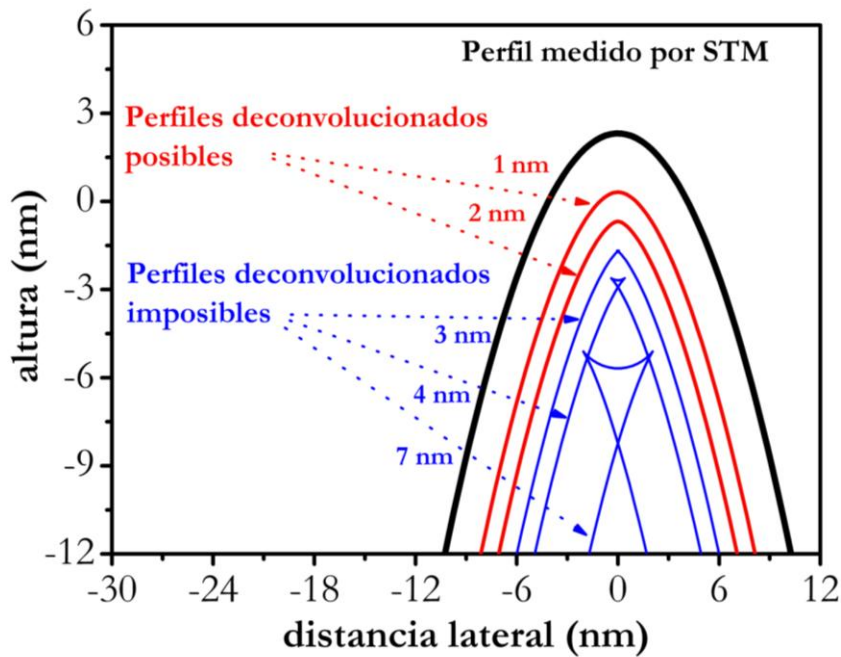


Figura II.18. Método ciego de reconstrucción aplicado sobre un perfil de alturas (negro) que se corresponde con un perfil típico de las protrusiones superficiales más pequeñas de una muestra de Au(30 nm)/SiO_x/Si(100). Los perfiles deconvolucionados posibles (rojo) y los imposibles (azul) revelan que el radio de la punta con forma esférica está entre 2 y 3 nm.

II.5. Referencias

- [Acm] <http://www.acm-pvd.com>
- [Allpress67] J. G. Allpress, and J. V. Sanders, “*The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica*”, Surf. Sci. 7, 1 (1967).
- [Bradley61] D. E. Bradley, in “*Techniques for Electron Microscopy*”, edited by D. Kay, Oxford, Blackwell Scientific, chapter V (1961).
- [Chen93] C. J. Chen, “*Introduction to scanning tunneling microscopy*”, New York, Oxford University Press (1993).
- [Dongmo96] S. Dongmo, M. Troyon, P. Vautrot, E. Delain, and N. Bonnet, “*Blind restoration method of scanning tunneling and atomic force microscopy images*”, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 1552 (1996).
- [García02] R. García, and R. Pérez, “*Dynamic atomic force microscopy methods*”, Surf. Sci. Rep. 47, 197 (2002).
- [Goldstein92] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, “*Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists (2nd Edition)*”, New York, Plenum Press (1992).
- [Goodfellow] <http://www.goodfellow.com>
- [Horcas07] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baró, “*WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*”, Rev. Sci. Instrum. 78, 013705 (2007).
- [Hurlbut59] C. S. Hurlbut, Jr, “*Dana’s Manual of Mineralogy 17th edition*”, New York, John Wiley & Sons (1959).
- [Maissel70] L. Maissel, and R. Glang, “*Handbook of Thin Film Technology*”, New York, McGraw-Hill (1970).
- [Mathcad] <http://www.mathcad.com>
- [Mathematica] <http://www.wolfram.com>
- [Matsukawa03] Y. Matsukawa, K. Yasunaga, M. Komatsu, and M. Kiritani, “*Dynamic observation of dislocation-free plastic deformation in gold thin foils*”, Mater. Sci. Eng. A 350, 8 (2003).
- [Nanotec] <http://www.nanotec.es>
- [Oliva96] A. I. Oliva, A. Romero G., J. L. Peña, E. Anguiano, and M. Aguilar, “*Electromechanical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope*”, Rev. Sci. Instrum. 67, 1917 (1996).
- [Oliva98] A. I. Oliva, M. Aguilar, and V. Sosa, “*Low- and high-frequency vibration isolation for scanning probe microscopy*”, Meas. Sci. Technol. 9, 383 (1998).
- [Poppa71] H. Poppa, K. Heinemann, and A. G. Elliot, “*Epitaxial Orientation Studies of Gold on *nhv*-Cleaved Mica during Early Stages of Nucleation and Growth*”, J. Vac. Sci. Technol. 8, 471 (1971).
- [Reiss90] G. Reiss, J. Vancea, H. Wittmann, J. Zweck, and H. Hoffmann, “*Scanning tunneling*

- microscopy on rough surfaces: Tip-shape-limited resolution*", J. Appl. Phys. 67, 1156 (1990).
- [Sarid91] D. Sarid, "*Scanning Force Microscopy*", Oxford University, New York (1991).
- [Spi] <http://www.2spi.com>
- [Stroschio93] J. A. Stroschio, W. J. Kaiser, "*Scanning Tunneling Microscopy*", Academic Press (1993).
- [Tolansky48] S. Tolansky, "*Multiple Beam Interferometry*", Oxford, Clarendon (1948).
- [Villarrubia97] J. S. Villarrubia, "*Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation*", J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 102, 425 (1997).
- [Wiesendanger94] R. Wiesendanger, "*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*", Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [Williams96] P. M. Williams, K. M. Shakesheff, M. C. Davies, D. E. Jackson, and C. J. Roberts, "*Blind reconstruction of scanning probe images data*", J. Vac. Sci. Technol. B 14, 1557 (1996).
- [Wolfram] <http://wolframcompany.ru/English/Main.html>

III. Morfología superficial y microestructura en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

En este capítulo se presenta el estudio de la morfología superficial de las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). La caracterización de dicha morfología se lleva a cabo para un amplio rango de espesores. Los principales datos empleados son los valores de rugosidad, tamaño lateral y pendiente morfológica, extraídos directamente de las imágenes de STM. Esta información se compara con distintos modelos de crecimiento. La elección de un modelo adecuado que soporte estos resultados no es unívoca y para resolver esta ambigüedad también se ha estudiado la microestructura en estas láminas. La interpretación de estos resultados sugiere los posibles modelos de crecimiento para las láminas de Au/SiO_x/Si(100).

III.1. Morfología superficial en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

III.1.1. Leyes de escalado: rugosidad, tamaño lateral y pendiente morfológica

Las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) se depositaron con una velocidad de crecimiento constante, por lo tanto el espesor de las láminas y el tiempo de deposición son equivalentes a la hora de analizar la dependencia de las láminas con el tiempo o con el

espesor. Se depositaron láminas de Au/SiO_x/Si(100) con espesores comprendidos entre 30 y 1800 nm. La morfología superficial de las láminas se caracterizó principalmente mediante STM. Tres parámetros se obtuvieron de las imágenes de STM: la rugosidad o ancho de intercara, w , el tamaño lateral medio de los rasgos superficiales, d_m , y la pendiente morfológica, m_s . Estos parámetros se calcularon según está descrito en el capítulo II.4.2 sin hacer uso de ninguna hipótesis autoafín. Las leyes de escalado con el espesor para estas magnitudes son respectivamente, $w \sim t^\beta$, $d_m \sim t^n$, y $m_s \sim t^p$, donde β , n , y p , son los exponentes de escalado correspondientes, que cumplen $p = \beta - n$.

La Fig. III.1 es un conjunto de imágenes de STM y AFM de láminas de Au(*espesor*)/SiO_x/Si(100), siendo *espesor* (a) 100, (b) 200, y (c) 350 nm. Se puede observar la morfología superficial típica de estas láminas compuesta de protrusiones superficiales con forma de montículos que están empaquetados de forma compacta y limitados por fronteras de proyección lineal entre cada uno de ellos. Esta es la morfología superficial que se ha encontrado para las láminas en todo el rango de espesores. La homogeneidad de las láminas se ha cotejado mediante imágenes de SEM en las que se encontró esta morfología superficial en áreas muy extensas.

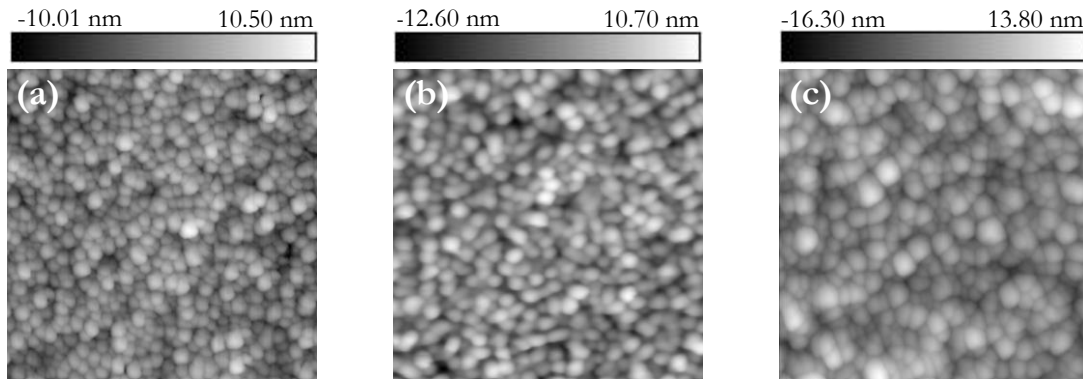


Figura III.1. Vista en 2D de imágenes de STM y AFM de las láminas de Au(*espesor*)/SiO_x/Si(100), siendo *espesor* (a) 100 nm, (b) 200 nm, y (c) 350 nm. Las imágenes de (a) y (c) son de STM, y la de (b) es de AFM. El tamaño de las imágenes es de 700 nm x 700 nm.

El aumento del tamaño lateral y de la altura de las protrusiones superficiales con el espesor se puede observar en la secuencia de imágenes de STM representadas en 3D en la Fig. III.2. Estas imágenes corresponden a láminas de Au(*espesor*)/SiO_x/Si(100), siendo *espesor* (a) 100, (b) 200, (c) 350, y (d) 600 nm.

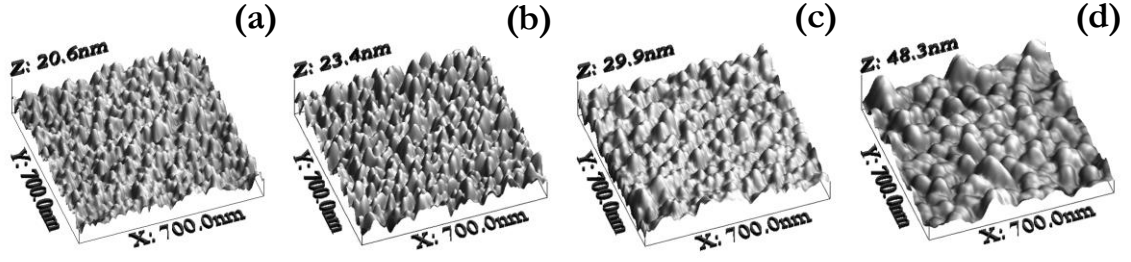


Figura III.2. Representación en 3D de imágenes de STM de láminas de $\text{Au}(\text{espesor})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$, siendo *espesor* (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 350 nm, y (d) 600 nm. El tamaño de las imágenes es de 700 nm x 700 nm.

En la Fig. III.3 se han representado varios perfiles de altura correspondientes a las imágenes de STM mostradas en la Fig. III.2. En estas gráficas resulta más evidente como el tamaño lateral y vertical de las protrusiones superficiales aumenta a medida que aumenta el espesor.

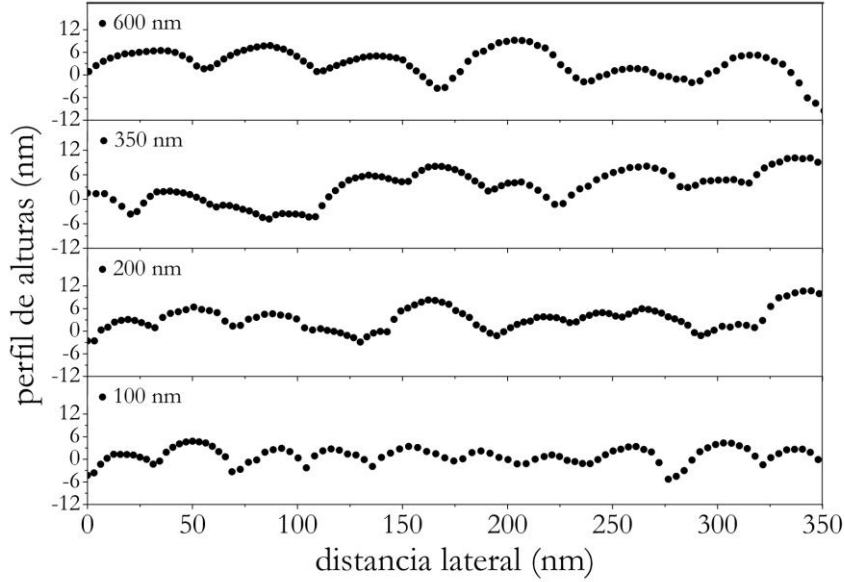


Figura III.3. Perfiles de altura obtenidos de las imágenes de STM de la Fig. III.2 para espesores de 100, 200, 350, y 600 nm.

Los datos obtenidos para w , d_m , y m_s , en función del espesor se han representado en la Fig. III.4. La representación doble-logartítmica permite observar el escalado lineal de dichos parámetros cuyas pendientes corresponden con los exponentes de escalado. Se ha introducido un *offset* en el espesor alrededor de 15 nm debido a que hasta este valor las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ no están percoladas y hay gran parte del sustrato que no está cubierta. Este *offset* representa aproximadamente la mitad del espesor para el cual el área total de la superficie está cubierta. Cada punto de la gráfica es un valor medio obtenido a partir de las imágenes de STM adquiridas sobre distintas muestras de un mismo espesor.

Normalmente de 2 a 4 muestras para cada espesor de las que se escogen de entre 6 a 10 imágenes de STM de buena calidad. Las imágenes de los espesores más bajos se realizaron en zonas de la lámina exentas de canales, ver capítulo III.2.

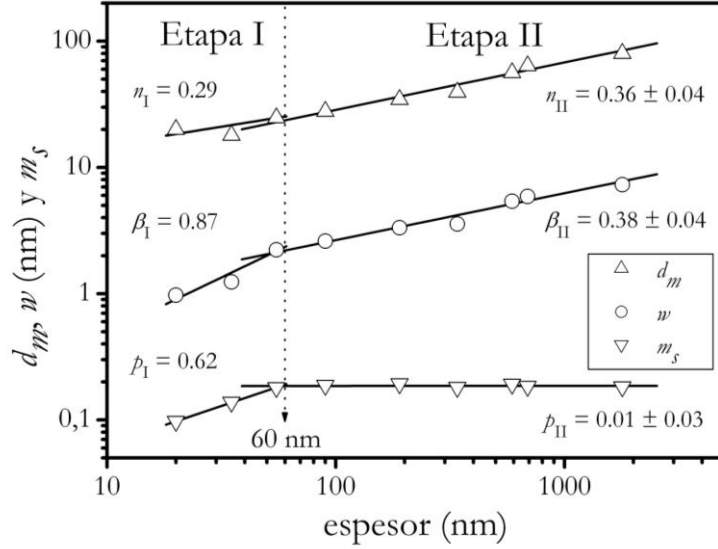


Figura III.4. Gráfica en escala log-log de la evolución con el espesor del ancho de intercara, w , del tamaño lateral, d_m , y de la pendiente morfológica, m_s . Las líneas continuas son ajustes lineales. Aparecen dos etapas: Etapa I, con espesores hasta ~ 60 nm, y Etapa II, con espesores desde ~ 60 hasta 1800 nm. Los exponentes de escalado son $n_I = 0.29 \pm 0.05$, $\beta_I = 0.87 \pm 0.05$, y $p_I = 0.62 \pm 0.03$ para la primera etapa, y $n_{II} = 0.36 \pm 0.04$, $\beta_{II} = 0.38 \pm 0.04$, y $p_{II} = 0.01 \pm 0.03$ para la segunda. En esta segunda etapa la pendiente morfológica tiene un valor prácticamente constante, $m_{s,II} = 0.20$. Todos los datos tienen un *offset* de 15 nm.

En función del espesor se pueden distinguir dos etapas:

(a) Etapa I

Espesores hasta ~ 60 nm. En esta etapa las protrusiones superficiales crecen más rápido en dirección perpendicular al plano de la superficie que lateralmente como reflejan los datos de la Fig. III.4. Los exponentes de escalado son $\beta_I = 0.87 \pm 0.05$ para w , $n_I = 0.29 \pm 0.05$ para d_m , y $p_I = 0.62 \pm 0.03$ para m_s . Esta primera etapa sólo se mencionara levemente en el texto ya que los objetivos principales están enfocados a la segunda etapa de crecimiento.

(b) Etapa II

Espesores desde ~ 60 hasta 1800 nm. Las protrusiones superficiales mantienen la misma relación de forma durante esta etapa debido a que tanto w como d_m crecen siguiendo prácticamente la misma ley de escalado durante todo el rango de espesores. A consecuencia de esto, la pendiente morfológica tiene un valor aproximadamente constante en esta etapa, $m_{s,II} = 0.20$. Los exponentes de escalado son $\beta_{II} = 0.38 \pm 0.04$ para w , $n_{II} = 0.36 \pm 0.04$ para d_m , y $p_{II} = 0.01 \pm 0.03$ para m_s . Los errores se obtuvieron de los

ajustes lineales por mínimos cuadrados ordinarios. El hecho de que w y d_m sigan aumentando indica que ambas magnitudes no están saturadas para los espesores de esta segunda etapa de crecimiento.

III.1.2. Función de Autocorrelación de alturas (HHCF)

El conjunto completo de imágenes de STM adquiridas de las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ presenta máximos secundarios en la HHCF, y la mayoría también presenta una débil anisotropía hexagonal. En la Fig. III.5(a) se muestra la HHCF obtenida de una imagen de STM de una lámina de $\text{Au}(600\text{ nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ en la que aparece un patrón hexagonal que se hace más evidente una vez filtrada la HHCF mediante filtros pasa-bajo y 2DFFT como se ve en la Fig. III.5(b). Se ha trazado un perfil (línea) que muestra la aparición de estos máximos secundarios en la HHCF. Este perfil se ha representado en la Fig. III.5(c). Este hecho ha sido publicado por M. Aguilar *et al.* [Aguilar01] para imágenes de STM de láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ depositadas con las mismas condiciones experimentales que las que se tratan aquí excepto la velocidad de crecimiento que era de 20 en vez de 10 Å/s.

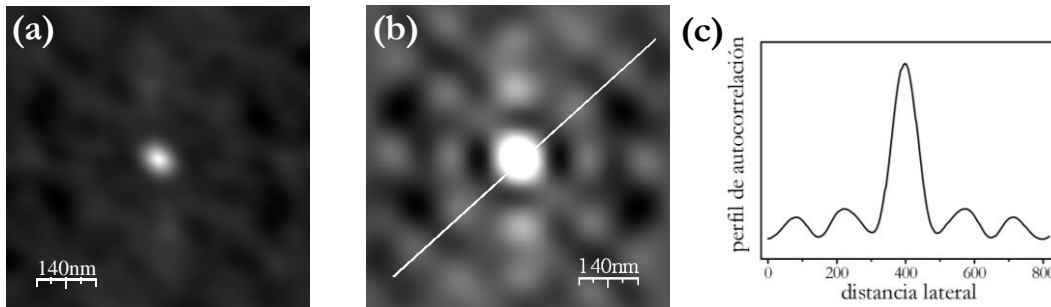


Figura III.5. (a) HHCF obtenida de una imagen de STM de una lámina de $\text{Au}(600\text{nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. Se puede observar un patrón hexagonal imperfecto. (b) Si se aplican los filtros pasa-bajo y 2DFFT a la imagen (a), el patrón hexagonal de la HHCF se hace más evidente. (c) Perfil trazado en la imagen de (b) mostrando máximos secundarios en la HHCF.

III.2. Microestructura de las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

La información de la microestructura de las láminas se ha obtenido principalmente a partir de observaciones de TEM. Este estudio está limitado a láminas con espesores menores de unos 200 nm ya que muestras más gruesas son opacas al haz de electrones. La Fig. III.6 muestra unas imágenes de TEM de láminas de $\text{Au}(30\text{nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ en las que se puede ver que la lámina no está completamente cerrada y aún aparece una etapa de canales. Los canales también aparecen en imágenes de SEM indicando que no están causados por el tratamiento de montaje de las láminas en las rejillas de TEM. Estos canales

pertenecen a una etapa de crecimiento en la formación de la lámina de Au que es posterior a la nucleación [ver por ejemplo Pashley65]. En esta etapa las islas han coalescido formando islas más grandes aunque todavía aparecen agujeros o canales entre ellas que se van llenando gradualmente hasta que la lámina está completamente cubierta. Para los espesores de la segunda etapa de crecimiento descrita anteriormente las láminas están cubiertas.

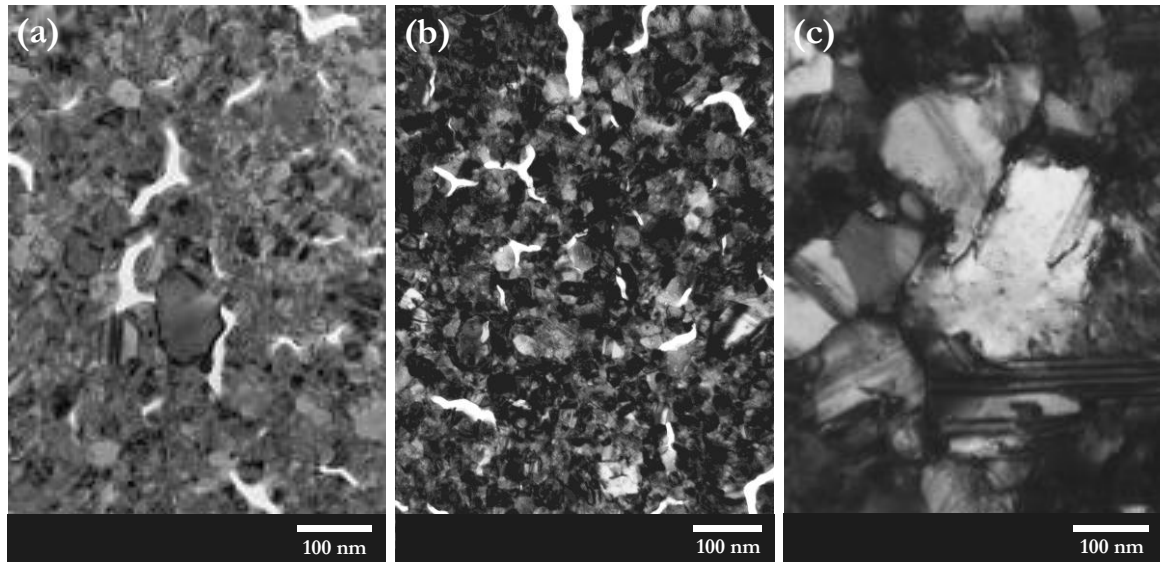


Figura III.6. Imágenes de TEM de láminas de $\text{Au}(\text{espesor})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ con *espesor* (a) 30 nm, (b) 65 nm, y (c) 100 nm. Las imágenes (a) y (b) muestran la existencia de canales que van desapareciendo a medida que aumenta el espesor. Se puede observar que el tamaño de las placas aumenta con el espesor.

III.2.1. Mosaico de granos

Las imágenes de TEM de las láminas de $\text{Au}(\text{espesor})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$, donde *espesor* toma los valores de 30, 65, 100, y 200 nm, revelan que los granos que aparecen en las imágenes se pueden incluir en dos tipos de poblaciones dependiendo de su tamaño: (i) granos de gran tamaño, llamados de aquí en adelante placas, que están rodeados por (ii) granos de menor tamaño. El número de placas aumenta con el espesor y consecuentemente lo contrario ocurre con los granos más pequeños. En la Fig. III.6 se muestran imágenes de TEM de láminas de $\text{Au}(\text{espesor})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ con *espesor* = 30, 65, y 100 nm, en las que se pueden ver estos dos tipos de poblaciones.

III.2.2. Cristalinidad de los granos

Los patrones de difracción de electrones obtenidos para láminas de espesores hasta 200 nm muestran que los granos en las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ presentan una orientación preferente Au(111) normal al plano y que están desordenados azimutalmente.

En la Fig. III.7 se muestran (a) una típica imagen de TEM de una lámina de Au(65 nm)/SiO_x/Si(100) y (b) su correspondiente patrón de difracción de electrones. Este patrón presenta los típicos anillos de una lámina policristalina texturada (111) [Williams96].

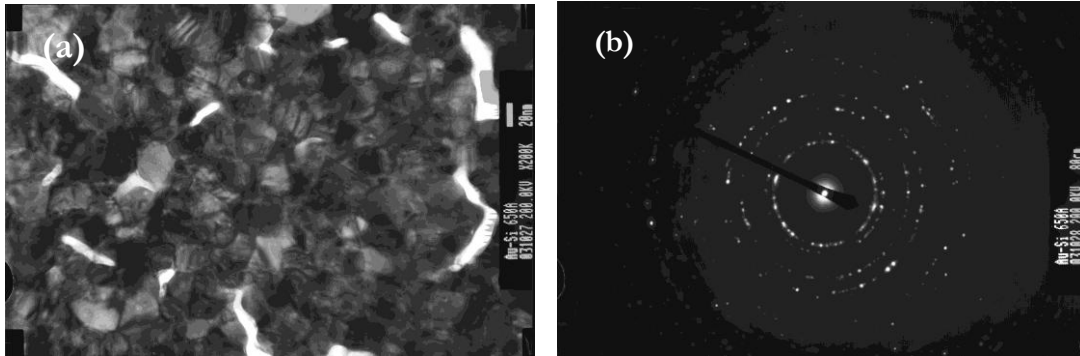


Figura III.7. (a) Imagen de TEM de una lámina de Au(65nm)/SiO_x/Si(100) y (b) su correspondiente patrón de difracción de electrones en el que aparecen los típicos anillos producidos por un material policristalino con textura (111).

Los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED: *selected area electron diffraction*) permiten asociar un área particular de la imagen de TEM con su patrón estructural. Esto se muestra en la Fig. III.8, en la que se presenta una imagen de TEM de una lámina de Au(200 nm)/SiO_x/Si(100) junto con dos patrones de SAED adquiridos en áreas características de la imagen. El área seleccionada azul está compuesta por granos pequeños y presenta un patrón policristalino Au(111), mientras que el área seleccionada roja incluye una placa extensa y presenta un patrón prácticamente monocristalino Au(111).

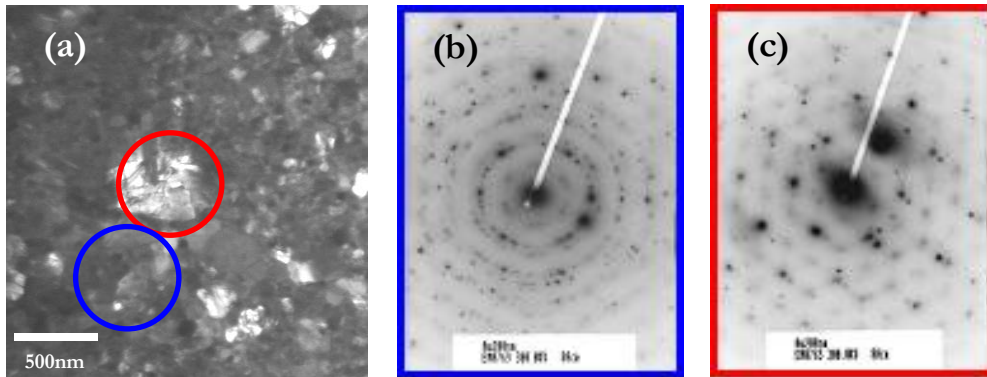


Figura III.8. (a) Imagen de TEM de una lámina de Au(200 nm)/SiO_x/Si(100) y las áreas seleccionadas en las que se han obtenido los patrones de difracción de electrones: (b) el área azul está cubierta de granos pequeños y presenta un patrón policristalino Au(111) desordenado azimutalmente, mientras que (c) el área roja incluye una placa extensa y presenta un patrón prácticamente monocristalino Au(111).

De aquí se puede deducir que las láminas están compuestas por placas extensas monocristalinas que están inmersas en áreas policristalinas formadas por granos pequeños.

III.2.3. Estructuras de bajo contraste

Cuando la convergencia del haz de electrones se cambia ligeramente se pueden distinguir estructuras de bajo contraste en las imágenes de TEM. Estas estructuras se encuentran en el interior de las placas extensas y tienen forma redondeada. En la Fig. III.9 se muestran imágenes de TEM de láminas de Au(65 nm)/SiO_x/Si(100) y Au(200 nm)/SiO_x/Si(100) en las que las estructuras de bajo contraste se pueden ver en el interior de toda la placa. Los patrones de SAED obtenidos en ambas placas tienen carácter monocristalino Au(111). La imagen de la lámina de Au(200 nm)/SiO_x/Si(100) ha sido tratada para aumentar el contraste.

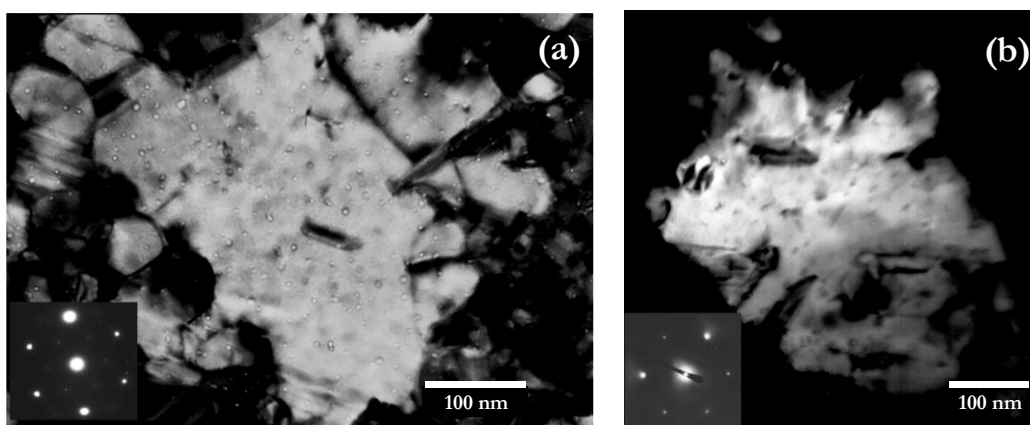


Figura III.9. Imágenes de TEM de láminas de (a) Au(65 nm)/SiO_x/Si(100) y (b) Au(200 nm)/SiO_x/Si(100). Estructuras de bajo contraste se pueden observar en la parte interna de cualquiera de las placas. El inset de ambas imágenes muestra el carácter monocristalino Au(111) de los patrones SAED correspondientes a las placas.

El tamaño lateral de las estructuras de bajo contraste es cercano al valor obtenido para el tamaño medio de las protrusiones superficiales que aparecen en las imágenes de STM para láminas con los mismos espesores. Estos hechos indican que las estructuras de bajo contraste observadas en las placas extensas están relacionadas con las protrusiones superficiales. La comparación entre imágenes de TEM y STM para una lámina de Au(65 nm)/SiO_x/Si(100) se muestra en la Fig. III.10. La escala es la misma en ambas imágenes de modo que se puede ver claramente que el tamaño de las estructuras de bajo contraste y el de las protrusiones superficiales es similar. Este tipo de relación entre las estructuras que aparecen en imágenes de TEM y de STM ha sido observada previamente en un trabajo de crecimiento de Au sobre SiO₂ mediante evaporación asistida por iones [Bartlett91].

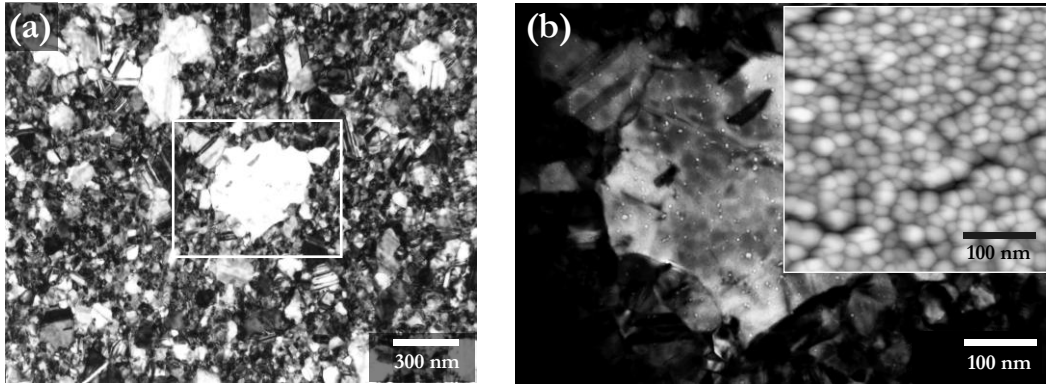


Figura III.10. (a) Imagen de TEM de una lámina de $\text{Au}(65 \text{ nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ mostrando una placa extensa inmersa en un área policristalina. (b) Comparación entre una imagen de TEM de la placa (a) y una imagen de STM para una lámina del mismo espesor. Ambas imágenes tienen la misma escala, lo que indica que el tamaño de las estructuras de bajo contraste y el de las protrusiones superficiales es muy similar.

Las estructuras de bajo contraste no sólo se encuentran en las placas extensas sino que también aparecen en algunas áreas más pequeñas, algunas de las cuales sólo contienen varias de estas estructuras. Probablemente la observación de estas estructuras se ve perjudicada por el contraste de las fronteras de grano bien definidas. Por otro lado, el tamaño de los granos pequeños que componen el área policristalina también es similar al tamaño encontrado para las estructuras de bajo contraste o las protrusiones superficiales. Las imágenes de STM muestran que toda la superficie está cubierta por dichas estructuras.

En las áreas policristalinas de las imágenes de TEM los granos pequeños están azimutalmente desordenados dando lugar a fronteras de grano bien definidas entre ellos. Sin embargo las placas extensas presentan un patrón monocristalino casi perfecto y estructuras de bajo contraste en su interior. Esto indica que en las placas existe una alta coherencia cristalina, al menos de un orden de magnitud mayor que el tamaño de las estructuras internas de bajo contraste, y que las fronteras entre estas estructuras internas deben ser fronteras de bajo ángulo. Sin embargo, en estas imágenes de STM no se ha encontrado ninguna evidencia que ayude a reconocer estos dominios de coherencia cristalina.

A partir de estos resultados se pueden proponer tres modelos para la estructura de estas láminas policristalinas: (i) El primero corresponde a una lámina compuesta de granos con tamaño similar que están azimutalmente desordenados en un área mayoritaria de la superficie de la lámina, pero que están bien orientados entre sí en otras áreas extensas minoritarias. Esto da lugar a las áreas policristalinas y monocristalinas observadas por TEM, respectivamente. En este caso las protrusiones superficiales individuales corresponden a la parte más alta de los granos; (ii) El segundo modelo considera dos áreas

bien diferenciadas, una en la que los granos pequeños están desordenados azimutalmente y cuya parte superior corresponde a protrusiones superficiales individuales, y otra que corresponde a placas monocristalinas más o menos extensas en las que se produce un crecimiento de montículos. En este crecimiento de montículos se mantiene la continuidad morfológica debajo de la superficie. Cada placa incluye distinto número de montículos dependiendo de su tamaño; (iii) En el tercer modelo las protrusiones superficiales pueden corresponder a la terminación superficial de un crecimiento columnar sobre la superficie de los monocristales, que son los componentes de la estructura policristalina formada durante el cierre de la lámina.

III.3. Modelos de crecimiento de pendiente constante

El primer hecho a tener en cuenta para encontrar un modelo apropiado para explicar el crecimiento de estas láminas delgadas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ es la comparación de los exponentes de escalado experimentales con las predicciones teóricas. Los exponentes de escalado de la rugosidad y del tamaño lateral están cerca de $1/3$ y el de la pendiente morfológica es prácticamente cero. La segunda circunstancia es el desacuerdo cuantitativo entre una interpretación autoafín y los espectros de potencia experimentales obtenidos para este sistema empleando métodos de medida isótropos [Aguilar01]. Además, las HHCFs de las imágenes de STM presentan una débil anisotropía hexagonal no compatible con una interpretación autoafín.

III.3.1. Modelos columnares

Se pueden encontrar dos modelos básicos que relacionan el frente de crecimiento con la microestructura de las láminas delgadas y que predicen exponentes de escalado similares a los que se han obtenido experimentalmente. El primero es un modelo de crecimiento columnar desarrollado por A. Mazar *et al.* [Mazar88] para describir cuantitativamente el crecimiento de láminas delgadas dentro de la zona I y zona II del modelo de estructura de zonas (SZM: *structure zone model*) [Movchan69, Thornton77, Messier84]. El modelo describe un crecimiento columnar en el que las fronteras de columnas rectas se mueven debido a la diferencia de curvatura a ambos lados de cada frontera. Está basado en la competición entre la deposición discreta de átomos y la difusión superficial. El modelo puede describir una morfología superficial de pendiente constante. E. V. Albano *et al.* [Albano99] implementaron un modelo *solid-on-solid* (SOS) en un intento de interpretar el ancho de intercalación de láminas delgadas evaporadas cuya microestructura está compuesta de

columnas. Además de la llegada aleatoria de átomos y la difusión superficial, el modelo incluye la existencia de barreras de escalón que controlan el transporte entre capas dentro de una misma columna y barreras localizadas en las fronteras de grano que inhiben parcialmente el transporte entre granos adyacentes. El modelo se desarrollo explícitamente para comparar con resultados experimentales obtenidos por los mismos autores en láminas evaporadas con incidencia oblicua aunque también se puede emplear para el caso de incidencia normal. Se predice una etapa de pendiente morfológica constante con exponentes de escalado cercanos a $1/3$ en el caso de que las barreras de escalón sean poco efectivas y que la probabilidad de pasar de un grano a otro sea del 50%. Esta simulación da lugar a una morfología superficial plana y fronteras de grano irregulares, debido aparentemente a la limitación de la resolución de las simulaciones.

III.3.2. Modelos de montículos

Varios modelos basados en la existencia de barreras de escalón, que inhiben el transporte entre capas atómicas, predicen leyes de escalado en superficies fcc(111) con exponentes similares a los que presentan estas láminas. En uno de los primeros estudios sobre este tema, M. Siegert y M. Plischke [Siegert94] obtuvieron un valor para el exponente de escalado, $\beta = 1/4$ en el caso de que el modelo incluya una condición para el ángulo de la superficie \mathbf{m} , $\nabla \times \mathbf{m} = \mathbf{0}$, o $\beta = 1/3$ si esta condición no se satisface. J. G. Amar y F. Family [Amar96] desarrollaron otro modelo, y la correspondiente simulación SOS, teniendo en cuenta la estructura cristalina de superficies bcc(100) y fcc(100) y coeficientes bajos de transmisión a través de la barrera de escalón. Hallaron un valor $n \approx 1/3$ para el caso de barreras de escalón grandes. Posteriormente, J. G. Amar [Amar99] simuló un crecimiento SOS de montículos sobre superficies (001) y (111) en el que se obtiene un valor para n cercano a $1/3$ cuando se permite una rápida difusión en las esquinas. S. Schinzer *et al.* [Schinzer99a] han simulado un proceso de crecimiento en semiconductores mediante epitaxia de haces moleculares (MBE: *molecular beam epitaxy*) en el que incluyen difusión a lo largo de los escalones (SED: *step edge diffusion*) y difusión a los vecinos más próximos de menor altura de un modo análogo al *downward funneling* (ver capítulo VI.2.1), en el que obtuvieron $\beta = 1/3$ para una red cuadrada cuando se considera la desorción de átomos. También se llevaron a cabo simulaciones [Schinzer99b, Ahr00] sin desorción dando lugar a una dependencia similar de β con la longitud de SED para ambas redes, la cuadrada y la triangular. Los valores encontrados están en el rango de 0.31 a 0.35 para valores moderados

de la longitud SED y el crecimiento está asociado a una etapa de pendiente morfológica constante [Ahr00].

III.4. Conclusiones del capítulo

La morfología superficial de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) depositadas por evaporación térmica presenta dos etapas de crecimiento diferentes en función del espesor de éstas. Aparece un *crossover* entre ambas para un espesor de ~ 60 nm. Las características de estas etapas son:

(i) Etapa I: para espesores menores de ~ 60 nm, la rugosidad aumenta con el espesor más rápido que el tamaño lateral de las protrusiones superficiales. Tiene lugar un crecimiento tridimensional con unos exponentes de escalado $n_I = 0.29 \pm 0.05$ para el tamaño lateral, $\beta_I = 0.87 \pm 0.05$ para la rugosidad, y $p_I = 0.62 \pm 0.03$ para la pendiente morfológica.

(ii) Etapa II: para espesores mayores de ~ 60 nm, la rugosidad y el tamaño lateral aumentan con el espesor de forma similar a lo largo de todo el rango de espesores estudiado, hasta 1800 nm. Por tanto en esta etapa la pendiente morfológica permanece aproximadamente constante y las protrusiones superficiales aumentan de tamaño pero mantienen la forma. Los exponentes de escalado en esta etapa son $n_{II} = 0.36 \pm 0.04$ para el tamaño lateral, $\beta_{II} = 0.38 \pm 0.04$ para la rugosidad, y $p_{II} = 0.01 \pm 0.03$ para la pendiente morfológica que tiene un valor alrededor de $m_{s,II} = 0.20$.

La función de autocorrelación de alturas obtenida a partir de las imágenes de STM de las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) muestra máximos secundarios y anisotropía. Así mismo, usando métodos de medida isótropos se encuentra un importante desacuerdo cuantitativo, lo que indica que los modelos autoafines no son adecuados para explicar la formación y evolución del frente de crecimiento.

Las observaciones de TEM llevadas a cabo en espesores de hasta 200 nm revelan que las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) están compuestas de dos áreas diferentes:

(i) Áreas policristalinas formadas por pequeños granos que presentan una orientación (111) normal al plano de la lámina y que está azimutalmente desordenados. Las fronteras entre estos granos están bien definidas. El tamaño lateral de estos granos aumenta con el espesor y por lo tanto la densidad de granos decrece con el espesor.

(ii) Placas extensas de carácter monocristalino que presentan una orientación (111) normal al plano de la lámina. Estas placas están rodeadas por áreas policristalinas. En el

interior de las placas aparecen estructuras de bajo contraste. El tamaño lateral de estas estructuras es cuantitativamente similar al de las protrusiones superficiales medidas mediante STM. El tamaño de las placas también aumenta con el espesor de la lámina.

En las imágenes de STM no se han encontrado evidencias que ayuden a distinguir entre estos dos tipos de áreas.

Tres interpretaciones diferentes son posibles para este sistema. En los tres casos un crecimiento columnar competitivo tiene lugar en las áreas policristalinas donde los granos están desorientados azimutalmente. Sin embargo, en las placas extensas hay tres posibles explicaciones válidas: (i) La primera considera el mismo crecimiento columnar que en el caso policristalino pero con la salvedad de que en las placas las columnas están orientadas apropiadamente de manera que sólo aparecen fronteras de bajo ángulo entre ellas y esto da lugar a las estructuras de bajo contraste observadas; (ii) La segunda asume que las placas extensas son verdaderas placas monocristalinas en las que está teniendo lugar un crecimiento de montículos de forma que se explicarían las estructuras de bajo contraste como las fronteras entre esos montículos. (iii) La tercera tiene en cuenta un crecimiento columnar sobre las superficies metálicas formadas durante el cierre de la lámina.

III.5. Referencias

- [Aguilar01] M. Aguilar, E. Anguiano, J. A. Aznárez, and J. L. Sacedón, “*Rough growth fronts of evaporated gold films, compared with self-affine and mound growth models*”, Surf. Sci. 482, 935 (2001).
- [Ahr00] M. Ahr, M. Biehl, M. Kinne, and W. Kinzel, “*The influence of the crystal lattice on coarsening in unstable epitaxial growth*”, Surf. Sci. 465, 339 (2000).
- [Albano99] E. V. Albano, R. C. Salvarezza, L. Vázquez, and A. J. Arvia, “*Three-dimensional off-lattice model for the interface growth of polycrystalline materials*”, Phys. Rev. B 59, 7354 (1999).
- [Amar96] J. G. Amar, and F. Family, “*Effects of crystalline microstructure on epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 54, 14742 (1996).
- [Amar99] J. G. Amar, “*Mechanisms of mound coarsening in unstable epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 60, R11317 (1999).
- [Bartlett91] R. Bartlett, H. Jaeger, B. A. Sexton, R. P. Netterfield, and P. J. Martin, “*A scanning tunnelling and transmission electron microscopy comparison of the surface structure of evaporated and ion-assisted gold films*”, Appl. Surf. Sci. 47, 187 (1991).
- [Mazor88] A. Mazor, D. J. Srolovitz, P. S. Hagan, and B. G. Bukiet, “*Columnar Growth in Thin Films*”, Phys. Rev. Lett. 60, 424 (1988).
- [Messier84] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, “*Revised structure zone model for thin film physical structure*”, J. Vac. Sci. Technol. A 2, 500 (1984).
- [Movchan69] B. A. Movchan, and A. V. Demchishin, “”, Phys. Met. Metallogr. 28, 83 (1969).
- [Pashley65] D. W. Pashley, “*The Nucleation, Growth, Structure and Epitaxy of Thin Surface Films*”, Adv. Phys. 14, 327 (1965).
- [Schinzer99a] S. Schinzer, M. Sokolowski, M. Biehl, and W. Kinzel, “*Unconventional MBE strategies from computer simulations for optimised growth conditions*”, Phys. Rev. B 60, 2893 (1999).
- [Schinzer99b] S. Schinzer, M. Kinne, M. Biehl, and W. Kinzel, “*The role of step edge diffusion in epitaxial crystal growth*”, Surf. Sci. 439, 191 (1999).
- [Siegert94] M. Siegert, and M. Plischke, “*Slope Selection and Coarsening in Molecular Beam Epitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 73, 1517 (1994).
- [Thornton77] J. A. Thornton, “*High Rate Thick Film Growth*”, Ann. Rev. Mater. Sci. 7, 239 (1977).
- [Williams96] D. B. Williams, and C. B. Carter, “*Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science (volume I-IV)*”, New York, Plenum Press (1996).

IV. Parámetros de las protrusiones superficiales en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

En el capítulo I se introdujo el término de caracterización superficial avanzada haciendo hincapié en la necesidad de mejorar los métodos empleados en la descripción de la morfología superficial de láminas delgadas rugosas. Los resultados obtenidos tras la caracterización de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) usando parámetros convencionales como el tamaño lateral de las protrusiones superficiales, la rugosidad, o la pendiente morfológica, se mostraron en el capítulo III. Estos resultados ponen de manifiesto que estos parámetros no son suficientes para dar una visión clara de los fenómenos que tienen lugar durante el crecimiento de las láminas. A continuación se presenta un método estadístico de análisis superficial para el estudio de la morfología superficial de láminas delgadas. En particular el método se aplica al sistema convencional de Au/SiO_x/Si(100).

IV.1. Método de Descomposición Minimalista (MDM)

El minimalismo describe un movimiento relacionado con distintas formas de arte y diseño, especialmente arte plástico y musical, donde la obra se descompone en sus elementos fundamentales. Un ejemplo son las esculturas de Joel Shapiro, como las que se muestran en la Fig. IV.1, que representan cuerpos en movimiento formados a partir de elementos fundamentales con forma de prisma rectangular. Del mismo modo se puede caracterizar la morfología superficial de distintas láminas delgadas descomponiendo la

superficie en elementos fundamentales que tengan propiedades comunes. De aquí en adelante a estos elementos se les denomina elementos fundamentales o elementos minimalistas. Una de estas propiedades puede ser la forma de estos elementos, de manera que la morfología superficial está constituida por dichos elementos distribuidos a lo largo de la superficie. A partir de los parámetros que definen la forma del elemento fundamental, llamados parámetros de forma, se obtiene la información estadística de la distribución de estos parámetros en la superficie. Las funciones estadísticas usuales como los valores medios y desviaciones estándar o fluctuaciones de los distintos parámetros de forma, así como las correlaciones entre ellos, introducen una caracterización experimental robusta de la morfología superficial. Y, por tanto, se espera que contengan la información necesaria para ampliar el conocimiento de los fenómenos responsables de la evolución de la morfología superficial.



Figura IV.1. Esculturas de Joel Shapiro que imitan a cuerpos en movimiento. Están formadas a partir de elementos fundamentales que tienen forma de prismas rectangulares.

IV.1.1. Parámetros de forma en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

La determinación estadística de los parámetros minimalistas en las láminas de Au/SiO_x/Si(100) se ha obtenido a partir de un número suficiente de perfiles de altura en las imágenes de STM. Los perfiles de altura se tomaron uniendo los máximos de las protrusiones superficiales adyacentes. Estos máximos no están necesariamente alineados, de forma que los perfiles de alturas son líneas quebradas como la que se ha dibujado en la imagen de STM de la Fig. IV.2(a), la cual corresponde a una lámina de Au(350 nm)/SiO_x/Si(100). El perfil de alturas correspondiente está representado parcialmente en (b).

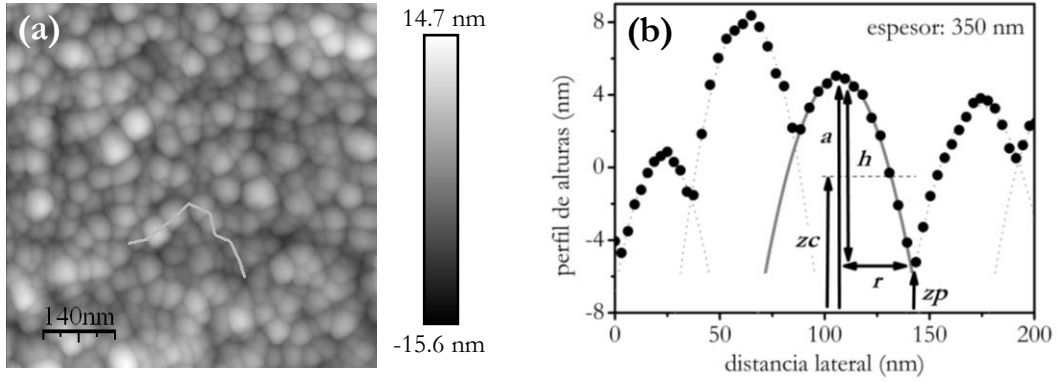


Figura IV.2. (a) Imagen de STM de una lámina de $Au(350 \text{ nm})/SiO_x/Si(100)$. (b) Perfil de alturas típico (●) representado como una línea gris poligonal en la imagen (a). El significado geométrico de los principales parámetros de forma está incluido. Las líneas punteadas y la línea gris continua son los ajustes parabólicos del perfil de alturas.

El perfil de cada protrusión superficial concuerda con un perfil parabólico y por lo tanto, el perfil de alturas completo se ha ajustado por mínimos cuadrados ordinarios con un conjunto de k parábolas desplazadas siguiendo cada una de ellas una expresión, $z(x) = a - b(x - x_0)^2$, siendo z y x la altura y la distancia lateral, respectivamente, (x_0, a) las coordenadas del máximo, y b el coeficiente de segundo orden. Los parámetros principales que se pueden extraer del ajuste de los perfiles son el máximo de las protrusiones superficiales, a , la ordenada del punto de contacto entre dos parábolas que se cortan, z_p , el coeficiente de segundo orden que proporciona una medida de la curvatura de la parábola, b , y el tamaño lateral, r , definido como la distancia lateral entre el máximo, x_0 , y el punto de contacto, x_p , $r = x_p - x_0$, de forma que $z(x_p) = z_p = a - b(x_p - x_0)^2 = a - br^2$. El parámetro b se obtiene del ajuste de la parábola.

La superficie de estas láminas se puede describir como un ensamblado de paraboloides en el que cada uno está rodeado por otros paraboloides que intersecan con éste en diferentes puntos de contacto, tal como se muestra en las Figs. IV.3(a)-(c). Sin embargo, un paraboloide completo no es un elemento fundamental de esta superficie. En cambio se puede considerar que cada uno de estos paraboloides está compuesto de pedazos de paraboloide ensamblados, como se muestra en las Figs. IV.3(d)-(f). El ángulo subtendido por cada uno de estos paraboloides es Ω . De aquí en adelante cada uno de estos pedazos de paraboloide, como el de la Fig. IV.3(f), se denotan por Zonas Meridianas Paraboloidales (PMZs: *Paraboloidal Meridian Zones*).

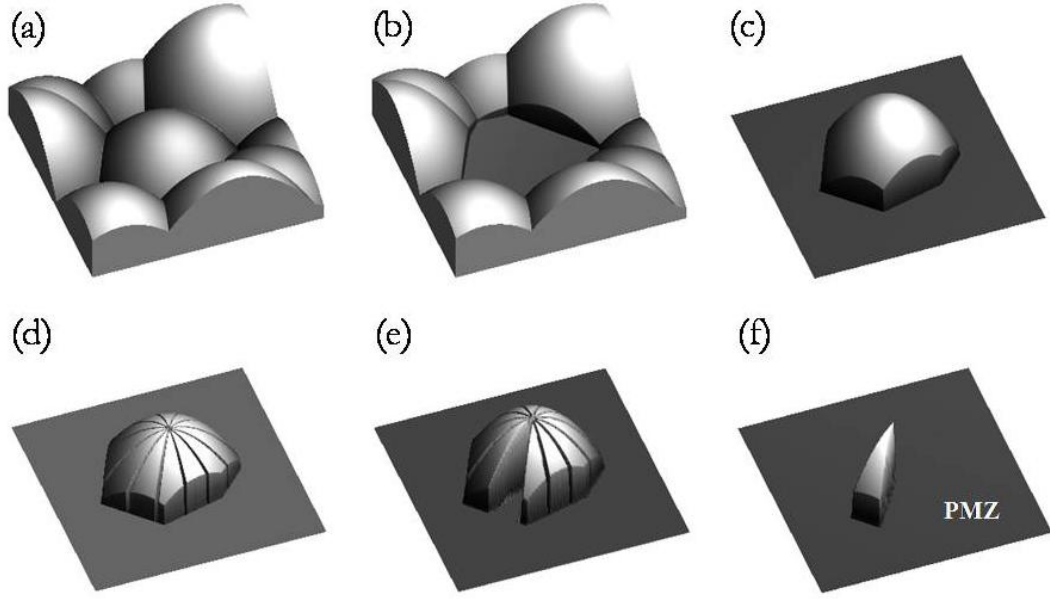


Figura IV.3. (a) Imagen simulada de unas protrusiones superficiales con forma de paraboloide. (b)-(c) La protrusión superficial central se extrae mostrando los puntos de intersección con las protrusiones vecinas. (d) La protrusión de (c) descompuesta en pedazos de paraboloide ensamblados. (e)-(f) Un pedazo de paraboloide extraído de (e) mostrando una Zona Meridiana Paraboloideal (PMZ).

Una imagen formada por protrusiones superficiales se puede ver como una imagen que contiene un número de PMZs que es $(360^\circ/\Omega)$ veces el número de protrusiones superficiales, con Ω suficientemente pequeño. Finalmente, cada PMZ está situado encima de un segmento de columna de altura ζp , según se muestra esquemáticamente en la Fig. IV.4.

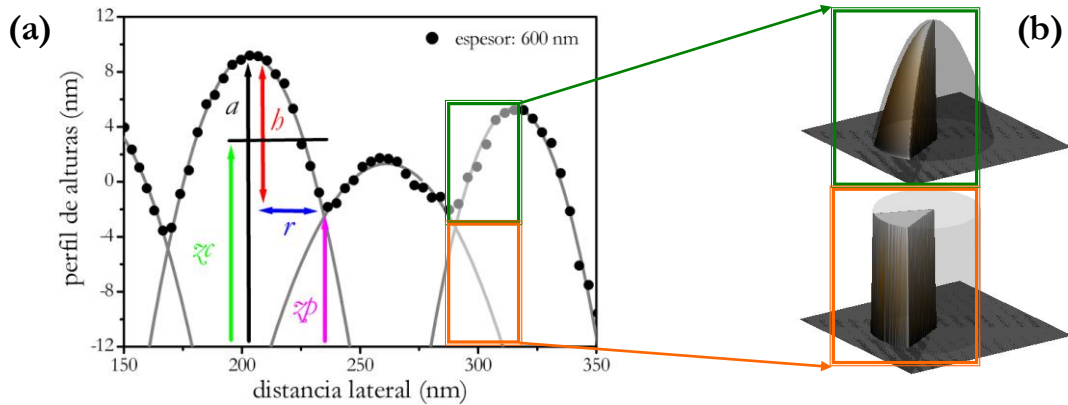


Figura IV.4. Correspondencia entre (a) un perfil de alturas y (b) la descomposición minimalista llevada a cabo en la superficie. El elemento superficial básico es un PMZ situado en lo alto de un segmento de columna.

Además de a , b , ζp , y r , se pueden definir otros parámetros interesantes como por ejemplo el tamaño vertical de un PMZ, h , según se muestra en la Fig. IV.4, que es $h = a - \zeta p = br^2$. Es conveniente introducir para cada PMZ el parámetro ζ , llamado de

aquí en adelante altura del elemento-columna, que es la altura media del PMZ, $\bar{z}_c = \langle z_c \rangle = (a + \bar{z}_p)/2$ (véase Fig. IV.4). La pendiente en el borde, s , es la pendiente en la intersección de dos PMZs, $s = \bar{z}'_c(r) = 2br = 2h/r$.

La información adquirida de los ajustes de diferentes perfiles de altura permite obtener una distribución estadística de parámetros de forma. La distribución estadística para cada parámetro de forma genérico, u (siendo u cualquiera de los parámetros a , b , \bar{z}_p , r , h , \bar{z}_c , o s), proporciona un conjunto de parámetros relevantes como su valor medio, $\langle u \rangle$ o u_m , su desviación estándar, $\delta(u)$, y las covarianzas, $cov(u, u^*)$, con respecto a otro parámetro genérico denotado como u^* . En el caso de la pendiente en el borde, se han empleado dos parámetros estadísticamente diferentes, $s_m = 2h_m/r_m$, o $s_m^* = 2\langle h/r \rangle$.

IV.1.2. Parámetros de forma para otras morfologías superficiales

De forma análoga a la descomposición llevada a cabo en las láminas de $Au/SiO_x/Si(100)$ es posible aplicar el mismo método minimalista a superficies que presentan morfologías muy variadas. En la Tabla IV.1 se muestran algunos de estos sistemas con sus respectivos elementos fundamentales. En el capítulo V se presentan algunos de estos parámetros para varios sistemas que aparecen en la Tabla IV.1.

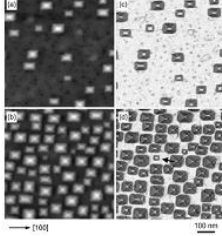

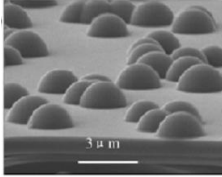
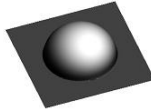
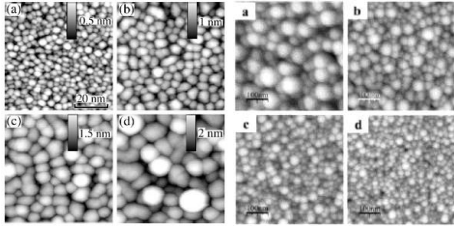

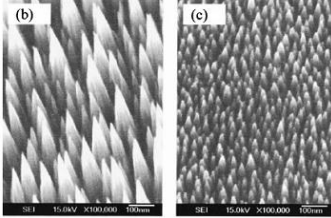
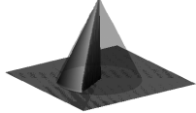
IV.1.3. Deducción de la curva de distribución de alturas (HDC)

Una vez que la morfología superficial de la lámina está caracterizada, gracias al conjunto de parámetros de forma, se espera que estos parámetros proporcionen una nueva visión de la morfología superficial de ésta, pero también que sean capaces de reproducir e interpretar los parámetros comúnmente empleados descritos en el capítulo II, y ciertas funciones estadísticas como la curva de distribución de alturas (HDC: *Height Distribution Curve*) y la curva de distribución de pendientes, cuya relación con los parámetros de forma aún no se ha planteado.

(a) Deducción de la HDC en una superficie simulada

En el presente caso estos elementos son un número K de PMZs ensamblados cubriendo toda la superficie. Están caracterizados por los parámetros de forma obtenidos a partir de los perfiles de altura.

Tabla IV.1. Ejemplos de algunas morfologías superficiales en las que se puede realizar una descomposición minimalista.

Sistema	Imagen superficial	Elemento Fundamental
Crecimiento de islas de SiGe por UHV-sputtering en Si(001) [Rastelli03]		 formas piramidales cuadradas truncadas o completas
Depósitos de carbonato cálcico amorfo [Xu05]		 forma hemisférica completa
Crecimiento de islas de Si en 3D sobre Si(001) [ShklyaeV01] Formación de nanocristales de Ge sobre SiO ₂ [Karmous06]	 de [ShklyaeV01] de [Karmous06]	 forma hemisférica o elipsoidal, SMZ (<i>Spheroidal Meridian Zone</i>)
Nanopuntas de SiC [Lo03]		 forma cónica, CoMZ (<i>Conical Meridian Zone</i>)

La HDC de una imagen de STM, designada por $D(\mathcal{Z})$, se puede expresar como la suma de las curvas de distribución de altura individuales de cada uno de los K diferentes PMZs, $F_k(\mathcal{Z})$,

$$D(\mathcal{Z}) = \sum_{k=1}^K F_k(\mathcal{Z}) = K \langle F(\mathcal{Z}) \rangle, \quad (IV.1)$$

donde $\langle \rangle$ representa el valor medio. La forma de la curva $F_k(\mathcal{Z})$ es rectangular con un valor constante y positivo que viene dado por $F_k(\mathcal{Z}) = \Omega/(2b_k)$ dentro del intervalo $\mathcal{Z}_k < \mathcal{Z} < a_k$, y $F_k(\mathcal{Z}) = 0$ fuera de este intervalo. En la Fig. IV.5 se muestra (a) un paraboloide completo, (b) un PMZ, y (c) sus correspondientes HDCs.

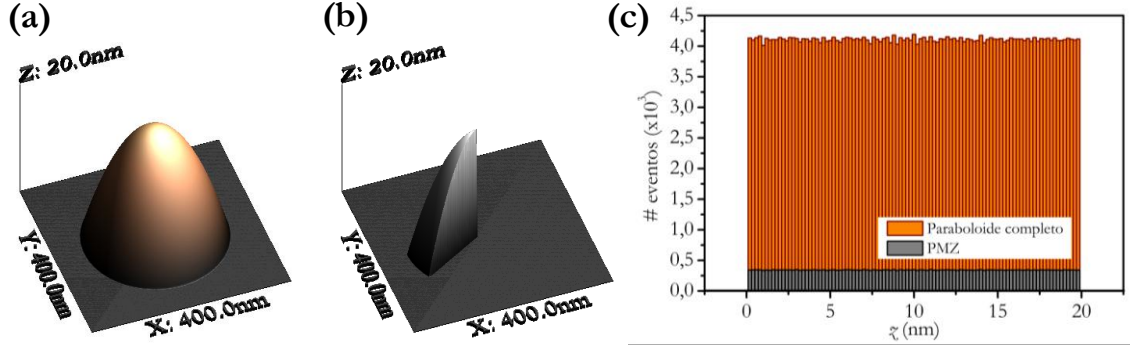


Figura IV.5. (a) Paraboloide completo, (b) PMZ, y (c) sus correspondientes curvas de distribución de alturas, $F(z)$.

En el primer caso $\Omega = 2\pi$ y $F(z) = \pi/b$, y en el segundo caso, se ha tomado arbitrariamente $\Omega = \pi/6$ y consecuentemente resulta $F(z) = \pi/(12b)$. La curva $F_k(z)$ se puede descomponer matemáticamente en dos funciones escalón, $\theta(z - z_0)$, de forma que,

$$F_k(z) = \frac{\Omega}{2b_k} (\theta(z - zp_k) - \theta(z - a_k)) = \begin{cases} 0 & \text{si } z < zp_k \\ \frac{\Omega}{2b_k} & \text{si } zp_k < z < a_k \\ 0 & \text{si } a_k < z \end{cases} \quad (IV.2)$$

Sustituyendo la Ec. (IV.2) en la Ec. (IV.1), la curva de distribución de alturas, $D(z)$, de toda la imagen se expresa como la suma de las curvas de distribución de todos los PMZ,

$$D(z) = K \langle F(z) \rangle = K \frac{\Omega}{2} \left\langle \frac{1}{b} [\theta(z - zp) - \theta(z - a)] \right\rangle = K \frac{\Omega}{2b} [\langle \theta(z - zp) \rangle - \langle \theta(z - a) \rangle], \quad (IV.3)$$

siendo la Ec. (IV.3) válida si $b_k = b$ para todo k , es decir $b_m = b$, o si $(1/b_k)$ es una variable estadísticamente independiente de a y zp . Esta última condición se cumple experimentalmente como se mostrará más adelante en este capítulo. Los valores medios de las funciones escalón, $\langle \theta(z - zp) \rangle$ y $\langle \theta(z - a) \rangle$, se calculan a partir de las funciones de densidad de probabilidad de los parámetros a y zp . Suponiendo que dichas densidades son distribuciones Gaussianas, $G(a, \delta(a), a_m)$ y $G(zp, \delta(zp), zp_m)$, con valores medios a_m y zp_m , y con desviaciones estándar $\delta(a)$ y $\delta(zp)$, las funciones θ se pueden escribir como,

$$\langle \theta(z - a) \rangle = \theta(z - a) \otimes G(a, \delta(a), a_m) \quad \text{y} \quad \langle \theta(z - zp) \rangle = \theta(z - zp) \otimes G(zp, \delta(zp), zp_m), \quad (IV.4)$$

donde el símbolo \otimes representa la convolución de la función escalón y la distribución Gaussiana. De esta forma la Ec. (IV.3) se puede escribir como,

$$D(z) = K \frac{\Omega}{2b} [\theta(z - zp) \otimes G(zp, \delta(zp), zp_m) - \theta(z - a) \otimes G(a, \delta(a), a_m)]. \quad (IV.5)$$

El coeficiente K corresponde al número de PMZs que se encuentran en la imagen y es imposible de determinar, por lo que es conveniente sustituir este valor por cantidades asequibles en la Ec. (IV.5). Para este propósito se pueden usar las siguientes relaciones: (i) el tamaño vertical medio de los PMZs de la imagen es $h_m = b(r^2)_m$. (ii) El número total de puntos de la imagen N , que corresponde al área de la base de los PMZs, es la suma de las áreas de los PMZ, $\sum (\Omega/2)(r_k)^2$, la que resulta $K(\Omega/2)(r^2)_m$. Incluyendo estas relaciones y que las convoluciones de la Ec. (IV.4) dan como resultado funciones de error complementarias,

$$\langle \theta(\xi - \xi p) \rangle = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{\xi - \xi p_m}{\sqrt{2\delta(\xi p)}} \right] \quad \text{y} \quad \langle \theta(\xi - a) \rangle = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{\xi - a_m}{\sqrt{2\delta(a)}} \right], \quad (\text{IV.6})$$

es posible expresar de forma sencilla la curva de distribución de alturas, $D(\xi)$, como,

$$D(\xi) = \frac{N}{2h_m} \left[\operatorname{erf} \left[\frac{\xi - \xi p_m}{\sqrt{2\delta(\xi p)}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{\xi - a_m}{\sqrt{2\delta(a)}} \right] \right]. \quad (\text{IV.7})$$

Con el fin de obtener numéricamente la curva de distribución de alturas, $D(\xi)$, se ha simulado una superficie en la cual los parámetros de forma de las protrusiones superficiales están predeterminados. La deducción de la curva $D(\xi)$ se lleva a cabo en dos partes, primero para valores de ξ por encima de un plano arbitrario, y segundo para valores por debajo de dicho plano. Finalmente ambas distribuciones se empalman para obtener la forma completa de la curva. En la Fig. IV.6(a) se muestra la parte de valores de ξ de la imagen simulada que están por encima de un plano arbitrario de ordenada ξ_0 paralelo a las bases de los PMZs. De esta manera los PMZs que quedan por encima de este plano no intersecan entre ellos y por lo tanto $\xi p = \xi_0 = 0$ para todos los PMZs. Las ordenadas de los ápices de los PMZs se han elegido de forma aleatoria a partir de una distribución Gaussiana $G(a, \delta(a), a_m)$. El PMZ medio de máximo a_m se muestra en la Fig. IV.6(c), y en la Fig. IV.6(d) se representa el histograma de alturas correspondiente (barras) junto con la curva $F(\xi)$ resultante de aplicar la Ec. (IV.3) (línea) con los datos del PMZ medio. El histograma de alturas de la imagen de (a) se ha representado en la Fig. IV.6(b) (barras) junto con las curvas $D(\xi)$ de la imagen calculadas según la Ec. (IV.1) (línea delgada) y la Ec. (IV.7) (línea gruesa) usando como parámetros los valores predeterminados. Se observa un pequeño déficit en el histograma para valores de ξ pequeños debido a efectos de muestreo de superficies de revolución sobre puntos de una retícula cuadrada discreta. Como se aprecia, el histograma de alturas de la parte superior de la imagen está bien descrito mediante el uso

de la función escalón para valores bajos de z y de la convolución escalón-Gaussiana según la Ec. (IV.7) para valores altos de z .

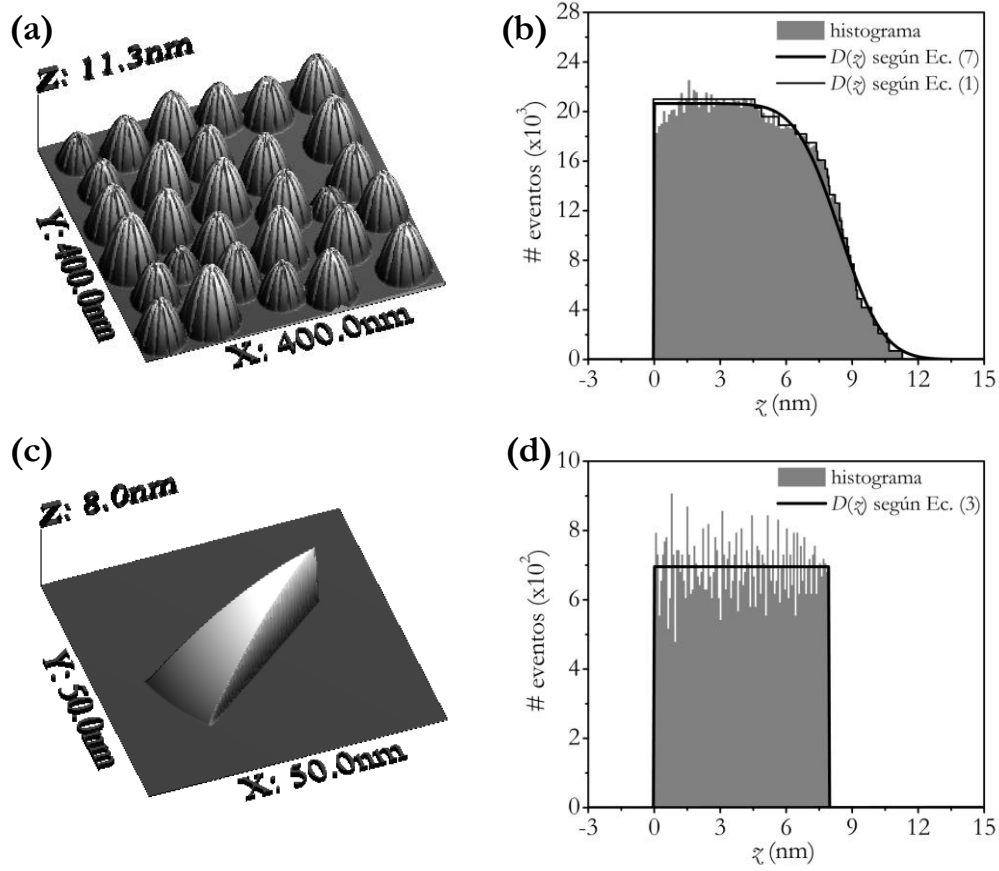


Figura IV.6. (a) Imagen simulada compuesta de varios paraboloides divididos en PMZs distribuidos de forma aleatoria por toda la superficie y con el mismo valor de b para todos. Los máximos se han elegido siguiendo una distribución Gaussiana. La base es un plano paralelo a las bases de los PMZs con ordenada z_0 . (b) Histograma de alturas (barras) y curva de distribución de alturas $D(z)$ (línea gruesa), calculada a partir de la imagen de (a) usando la Ec. (IV.7). La línea delgada es la suma de las curvas de distribución de altura individuales $F(z)$ s de cada uno de los PMZs siguiendo la Ec. (IV.1). (c) PMZ individual generado con el valor medio obtenido de los parámetros de forma de los PMZs de (a). (d) Histograma de alturas (barras) y curva de distribución de alturas $D(z)$ (línea), obtenida del PMZ individual medio de (c) mediante la Ec. (IV.3).

De forma análoga, si se asume que los valores de z_p también siguen una distribución Gaussiana, $G(z_p, \delta(z_p), z_{p_m})$, entonces es posible aplicar la misma deducción hecha para valores de z por encima del plano arbitrario para obtener la curva de distribución de alturas $D(z)$ por debajo de este plano arbitrario. Se obtiene que una función escalón para valores altos de z y una convolución escalón-Gaussiana para valores bajos de z describen bastante bien el histograma de alturas para valores de z que se encuentran por debajo del plano arbitrario. Por lo tanto, la curva $D(z)$ de la imagen simulada completa,

obtenida por empalme de las curvas obtenidas para las partes superior e inferior, está de acuerdo con la Ec. (IV.7).

Si el plano arbitrario se sitúa en el plano medio de la imagen la Ec. (IV.7) puede transformarse en otra expresión de más fácil lectura. Este plano se corresponde con el espesor medio de la lámina y se suele tomar como origen en la medida de las alturas locales de la superficie. La altura media global de cada imagen, z_m , se calcula a partir de la suma de las alturas medias de los K PMZs, z_k , $z_m = (1/A) \sum A_k z_k = \langle r^2 z \rangle / \langle r^2 \rangle$, pesada por el área de la imagen que está cubierta por el k -ésimo PMZ, $A_k = (\Omega/2)(r_k)^2$, y siendo el área total de la imagen, $A = K(\Omega/2) \langle r^2 \rangle$. Si los parámetros r^2 y z son estadísticamente independientes, es decir, con un coeficiente de Pearson $\rho(r^2, z) \approx 0$, entonces es posible separar $\langle r^2 z \rangle = \langle r^2 \rangle \langle z \rangle$, y la altura media global resulta ser $z_m = z_c$. En este caso, si se desplaza el plano arbitrario hasta la posición del plano medio global, z_c , los límites a_m y z_p se pueden sustituir por $b_m/2$ y $-b_m/2$, respectivamente, debido a que estos parámetros se pueden expresar como $a = z_c + b/2$, y $z_p = z_c - b/2$. Por consiguiente, resulta apropiado rescribir la Ec. (IV.7) como,

$$D(z) = \frac{N}{2b_m} \left[\text{erf} \left[\frac{z + b_m/2}{\sqrt{2\delta(z_p)}} \right] - \text{erf} \left[\frac{z - b_m/2}{\sqrt{2\delta(a)}} \right] \right]. \quad (\text{IV.8})$$

(b) Condiciones para la aplicación en una superficie real

La expresión de la curva de distribución de alturas de la Ec. (IV.8) se puede aplicar a una superficie real bajo ciertas condiciones:

(i) El parámetro b se ha escogido como un valor fijo para todos los PMZs de la imagen simulada, sin embargo, en una superficie real los PMZs presentan una distribución de valores de b . Como consecuencia, el parámetro b^{-1} no se puede promediar independientemente de las otras variables y no se puede extraer como un valor medio tal y como se hizo en la Ec. (IV.3), a menos que los parámetros b^{-1} y a , y b^{-1} y z_p , sean estadísticamente independientes. Para esto es necesario que $\rho(b^{-1}, a) \approx \rho(b^{-1}, z_p) \approx 0$ con el fin de separar $\langle b^{-1} \theta(z - z_p) \rangle = \langle b^{-1} \rangle \langle \theta(z - z_p) \rangle$ y $\langle b^{-1} \theta(z - a) \rangle = \langle b^{-1} \rangle \langle \theta(z - a) \rangle$.

(ii) El paso en el que K se reemplaza en la Ec. (IV.5) para obtener la Ec. (IV.7) no es tan evidente porque es necesario poder separar $\langle b \rangle = \langle b r^2 \rangle = \langle b \rangle \langle r^2 \rangle$. Se puede realizar

este paso si b y r^2 son estadísticamente independientes para lo que es necesario que el coeficiente de correlación de Pearson sea nulo, $\rho(b, r^2) \approx 0$.

(iii) Es interesante mencionar que los valores medios $\langle \theta(z-a) \rangle = \int \theta(z-a) f(a) da$ y $\langle \theta(z-zp) \rangle = \int \theta(z-zp) f(zp) dzp$ se han calculado en la superficie simulada teniendo en cuenta la forma Gaussiana de las funciones de densidad de probabilidad, $f(a) = G(a, \delta(a), a_m)$ o $f(zp) = G(zp, \delta(zp), zp_m)$. Sin embargo éste puede no ser el caso en una superficie real y por lo tanto es importante comprobar estas funciones para aplicar la expresión que se ha deducido o, en su caso, para emplear directamente las funciones correspondientes $f(a)$ y $f(zp)$.

(iv) Se asume que r^2 y zc son estadísticamente independientes, para lo que es necesario que $\rho(r^2, zc) \approx 0$, y así es posible separar $\langle r^2 zc \rangle = \langle r^2 \rangle \langle zc \rangle$ y sustituir los límites a_m y zp_m por $h_m/2$ y $-h_m/2$, respectivamente, tal y como se hizo en la Ec. (IV.8).

Más adelante se muestra que estas condiciones se satisfacen razonablemente en las imágenes de STM de las láminas de Au/SiO_x/Si(100).

Es posible expresar la curva $D(z)$ como una función de varios parámetros de forma, $D(z) = D(z, h_m, a_m, \delta(a), zp_m, \delta(zp))$, o $D(z) = D(z, h_m, \delta(a), \delta(zp))$. En vez de esta expresión, la curva de distribución de altura se puede expresar como una función $D(z) = D(z, h_m, \delta(h), \delta(zc), \text{cov}(zc, h))$ ya que existe una relación entre estos parámetros, $\delta(a)^2 = \delta(zc)^2 + (\delta(h)^2/4) + \text{cov}(zc, h)$, y $\delta(zp)^2 = \delta(zc)^2 + (\delta(h)^2/4) - \text{cov}(zc, h)$. En el caso en que $\text{cov}(zc, h) \approx 0$ o $\rho(zc, h) \approx 0$, es posible expresar $\delta(a)^2 = \delta(zp)^2 = \delta(zc)^2 + (\delta(h)^2/4)$, indicando que ambos lados de la curva de distribución de altura, es decir para valores altos y bajos de z , son idénticos y la curva es simétrica. Así pues, si la condición $\rho(zc, h) \approx 0$ no se cumple aparecerá cierto grado de asimetría en las curvas de distribución de alturas.

IV.2. Método de descomposición aplicado a las láminas de Au/SiO_x/Si(100)

A continuación se presentan los resultados obtenidos al aplicar el método de descomposición minimalista en las láminas de Au/SiO_x/Si(100). Los parámetros de forma se han extraído de los perfiles de altura tomados en una selección de imágenes de STM en

un rango que varía entre 60 y 1800 nm, normalmente una imagen para cada espesor, cuyos valores de rugosidad sean cercanos al valor medio de rugosidad de cada espesor. En el análisis de cada imagen se realizaron alrededor de 100 ajustes para obtener un conjunto significativo de parámetros estadísticos. La Fig. IV.7 es idéntica a la Fig. III.3, con la diferencia de que ahora se han dibujado los ajustes parabólicos realizados. Se puede observar un buen acuerdo entre los perfiles de altura experimentales y los ajustados.

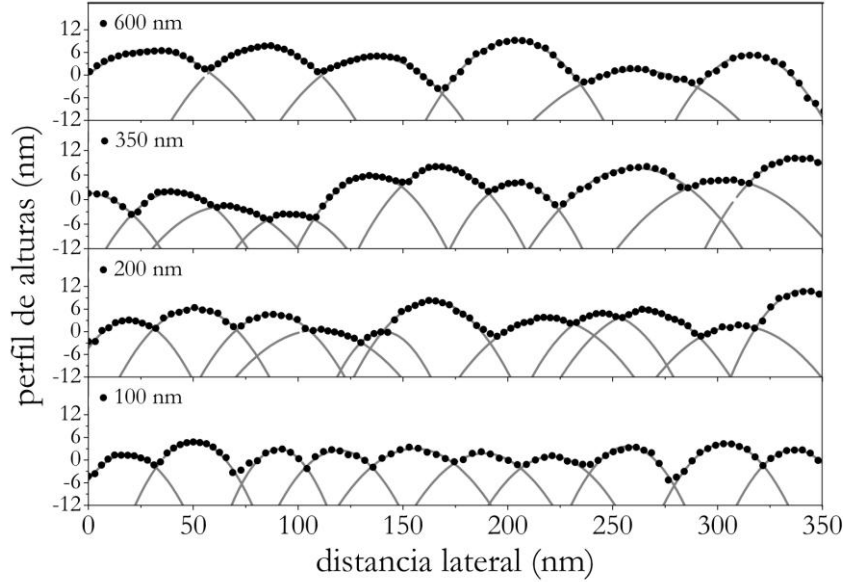


Figura IV.7. Perfiles de altura obtenidos de las imágenes de STM de la Fig. III.3 para espesores de 100, 200, 350, y 600 nm (●). Los perfiles se ajustan mediante parábolas (líneas).

IV.2.1. Dependencia con el espesor de los parámetros de forma de las láminas de Au/SiO_x/Si(100)

Según se mostró en el capítulo III, las magnitudes empleadas para caracterizar la morfología superficial de láminas de Au/SiO_x/Si(100), w y d_m , presentan una dependencia con el espesor, $w \propto t^\beta$, y $d_m \propto t^n$, con exponentes de escalado en la segunda etapa de crecimiento de $\beta = 0.38 \pm 0.04$, y $n = 0.36 \pm 0.04$. A continuación se presentan los escalados de los parámetros de forma de las láminas de Au/SiO_x/Si(100) durante esta segunda etapa.

En la Fig. IV.8(a) está representada la dependencia con el espesor de los valores medios, $u_m(t) \propto t^{\alpha(u)}$, y en la Fig. IV.8(b) la de las fluctuaciones, $\delta(u, t) \propto t^{\beta(u)}$, donde u es a , λp , h , y λc , y siendo $\alpha(u)$ y $\beta(u)$ los exponentes de escalado para los valores medios y las fluctuaciones de cada parámetro de forma u , respectivamente. Las medidas de a y λp realizadas directamente sobre los perfiles, así como sus valores medios, toman como

referencia la altura mínima de la imagen, z_{\min} . La dependencia con el espesor de $b_m(t)$ y $\delta(b, t)$, $b_m(t) \propto t^{\alpha(b)}$ y $\delta(b, t) \propto t^{\beta(b)}$, se muestra en la Fig. IV.8(c). Los exponentes de escalado se extrajeron de forma usual a partir de las pendientes de los ajustes lineales en escala logarítmica.

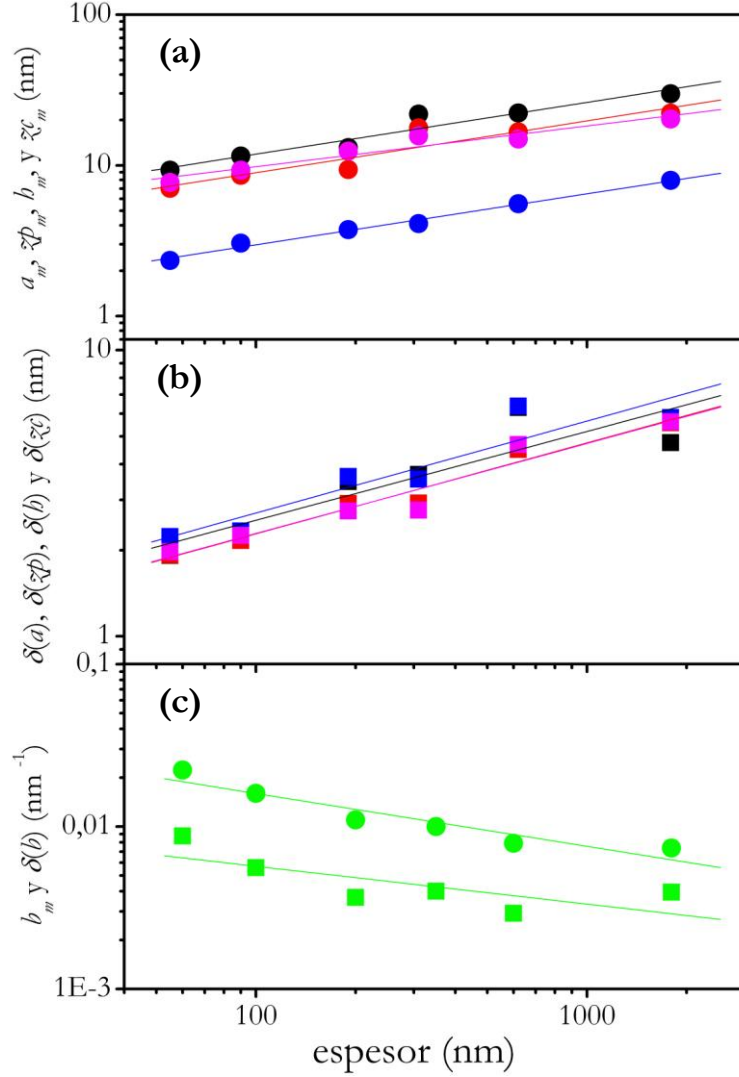


Figura IV.8. Gráfica de la evolución con el espesor en escala logarítmica de (a) los valores medios (círculos) y (b) las fluctuaciones (cuadrados), para los parámetros de forma a (negro), z_p (rojo), b (azul), y z_c (magenta). Los exponentes de escalado se encuentran comprendidos entre 0.28 y 0.34 para los valores medios y entre 0.29 y 0.32 para las fluctuaciones. (c) Ídem. para el parámetro de forma b (verde). Los exponentes de escalado son -0.32 y -0.4 para el valor medio y la fluctuación, respectivamente.

Como se muestra en la Fig. IV.8, el comportamiento de los parámetros de forma, a , z_p , b , y z_c , es bastante similar, dando exponentes de escalado que varían entre 0.28 y 0.34 para los valores medios, y entre 0.29 y 0.32 para las fluctuaciones. En el caso del parámetro b , los exponentes de escalado son $\alpha(b) = -0.32 \pm 0.04$ para el valor medio y $\beta(b) = -0.4 \pm 0.1$ para la fluctuación. Todos estos exponentes están resumidos en la Tabla IV.2.

Tabla IV.2. Exponentes de escalado para los valores medios, u_m , y las fluctuaciones, $\delta(u)$, de los principales parámetros de forma, siendo u cualquiera de los parámetros a , $z\phi$, b , h , $z\zeta$, o r , y para los valores medidos del tamaño lateral, d_m , y de la rugosidad, w .

u	a	$z\phi$	b	h	$z\zeta$	r	$d_m/2$	w
u_m	0.34 ± 0.04	0.34 ± 0.06	-0.32 ± 0.04	0.34 ± 0.02	0.28 ± 0.03	0.35 ± 0.02	0.36 ± 0.04	0.38 ± 0.04
$\delta(u)$	0.31 ± 0.05	0.32 ± 0.03	-0.4 ± 0.1	0.32 ± 0.06	0.29 ± 0.04	0.36 ± 0.05	---	---

El método de descomposición minimalista permite obtener el valor medio de la mitad del tamaño lateral, $r_m = d_{mD}/2$, donde se denota d_{mD} al tamaño lateral obtenido mediante este método. En la Tabla IV.2 el escalado de r_m se compara con el de $d_m/2$ calculado en el capítulo III a partir de la densidad de protrusiones superficiales. El buen acuerdo entre los valores obtenidos aplicando ambos métodos se puede ver en la Fig. IV.9.

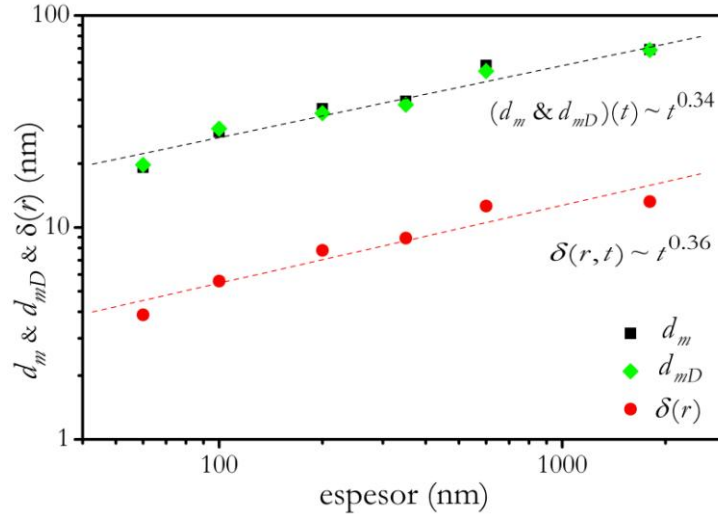


Figura IV.9. Comparación de la evolución con el espesor del tamaño lateral, d_m , para imágenes individuales (■), obtenido de la densidad de protrusiones superficiales, y de aquel, d_{mD} (◆), calculado a partir de los parámetros minimalistas. El ajuste lineal en escala logarítmica de ambas magnitudes (línea negra), da un exponente de escalado $n = 0.34 \pm 0.02$. La fluctuación $\delta(r)$ se representa mediante (●). Su ajuste lineal (línea roja) tiene un exponente de escalado $\beta(r) = 0.36 \pm 0.05$.

Ambas magnitudes se ajustaron linealmente dando un exponente de escalado $n = 0.34 \pm 0.02$. Si sólo se ajustan los valores de d_{mD} , el exponente de escalado es $n = 0.35 \pm 0.02$.

Además de estos valores, a partir del método de descomposición minimalista se puede obtener la fluctuación del tamaño lateral, $\delta(r)$, que es un parámetro poco común en los estudios de morfología superficial. La evolución con el espesor de esta magnitud, $\delta(r) \sim t^{\beta(r)}$, que también se puede ver en la Fig. IV.9, es muy similar a la de $r_m(t)$ o $d_m(t)$, con un exponente de escalado $\beta(r) = 0.36 \pm 0.05$.

Los valores de la pendiente media en los bordes, $s_m = 2\sqrt{b_m(t)h_m(t)}$ o $s_m^* = 2\langle\sqrt{b(t)h(t)}\rangle$, se muestran en la Fig. IV.10 junto con las fluctuaciones $\delta(s^*)$. No se aprecia una variación sistemática de estos valores con el espesor y se obtienen valores aproximadamente constantes para $s_m \approx 0.45$ dentro de un rango de ± 0.05 y para $s_m^* \approx 0.40$ dentro de un rango de ± 0.05 .

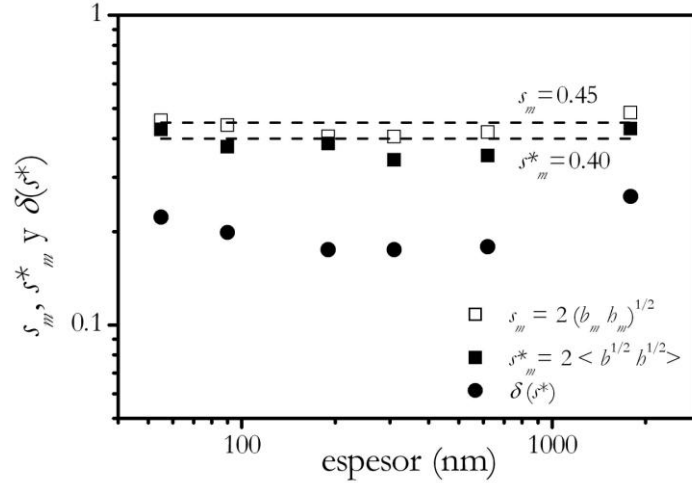


Figura IV.10. Evolución con el espesor de las pendientes medias s_m (□) y s_m^* (■). Las líneas discontinuas representan las pendientes constantes $s_m = 0.45$ y $s_m^* = 0.40$. La fluctuación de la pendiente s^* , $\delta(s^*)$, está representada mediante (●).

Las relaciones de escalado de estos parámetros son aproximadamente independientes del tiempo en el intervalo de espesores entre 60 y 1800 nm. La mayoría de los parámetros obtenidos, a_m , φ_m , h_m , φ_m y r_m , siguen unas relaciones de escalado con el tiempo con exponentes muy parecidos mientras que b_m sigue una relación de escalado inversa tal que,

$$a_m(t) \propto \varphi_m(t) \propto h_m(t) \propto \varphi_m(t) \propto r_m(t) \propto b_m^{-1}(t) \propto t^{1/3}. \quad (\text{IV.9})$$

En el caso de la pendiente media en los bordes, s_m^* , se encontró un comportamiento casi constante que se confirma también aplicando las relaciones expresadas en la Ec. (IV.9),

$$s_m(t) = 2[b_m(t)]^{1/2}[h_m(t)]^{1/2} \approx Ct^0. \quad (\text{IV.10})$$

El comportamiento de las fluctuaciones de los parámetros de forma es análogo al de sus valores medios.

IV.2.2. HDCs de las imágenes de STM de las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

En la deducción de la curva $D(\varphi)$, Ec. (IV.8), se asumieron ciertas condiciones necesarias que han de cumplir los parámetros de forma involucrados, tal y como se

especificó en la sección IV.1.3(b). Para poder aplicar dicha expresión, $D(\mathcal{Z})$, sobre las imágenes de STM de las láminas de $Au/SiO_x/Si(100)$ es necesario comprobar que los parámetros de forma experimentales cumplen dichas condiciones:

(i) Es necesario que los parámetros de forma, b^{-1} y a , y b^{-1} y $\mathcal{Z}p$, sean estadísticamente independientes. En la Fig. IV.11 se muestra la correlación de dichos parámetros para distintos espesores.

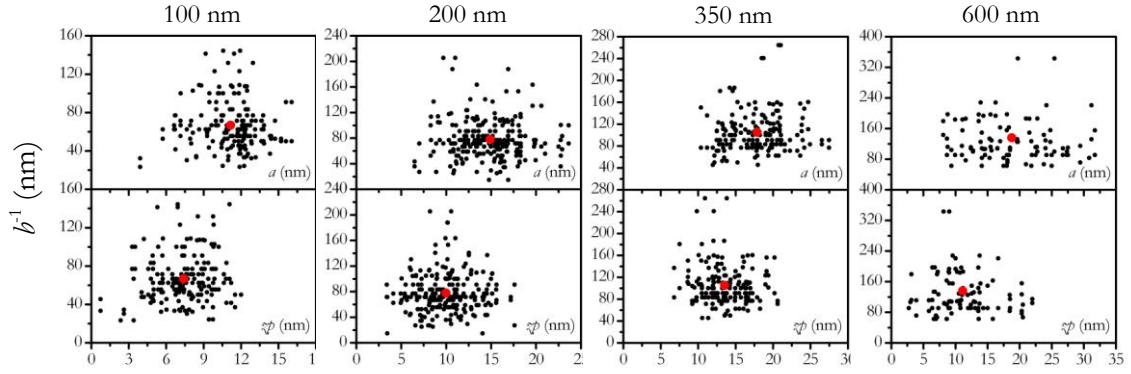


Figura IV.11. Correlación entre b^{-1} y a (fila superior) y entre b^{-1} y $\mathcal{Z}p$ (fila inferior), para láminas de $Au(espesor)/SiO_x/Si(100)$, donde *espesor* vale 100, 200, 350 y 600 nm. La correlación es débil en todos los casos demostrando así que estos parámetros son estadísticamente independientes.

En todos los casos la correlación es lo suficientemente débil como para asumir que estos parámetros son estadísticamente independientes. Se confirma que el coeficiente de correlación de Pearson de estos parámetros de forma, $\rho(b^{-1}, a) \approx \rho(b^{-1}, \mathcal{Z}p) \approx 0$, siendo posible separar $\langle b^{-1}\theta(\mathcal{Z} - \mathcal{Z}p) \rangle = \langle b^{-1} \rangle \langle \theta(\mathcal{Z} - \mathcal{Z}p) \rangle$ y $\langle b^{-1}\theta(\mathcal{Z} - a) \rangle = \langle b^{-1} \rangle \langle \theta(\mathcal{Z} - a) \rangle$, y mostrando que la condición de independencia estadística se satisface. Los coeficientes de Pearson para otros parámetros están incluidos en la Tabla IV.3.

Tabla IV.3. Valores del coeficiente de correlación de Pearson (ρ) ($-1 \leq \rho \leq 1$) para varios parámetros de forma. Si los parámetros son estadísticamente independientes se tiene que cumplir que $\rho = 0$. Para todos los parámetros en el rango de espesores analizado se cumple esta condición.

espesor (nm)	60	100	200	350	600	1800
$\rho(b^{-1}, a)$	0.065	-0.014	-0.039	0.081	0.094	-0.001
$\rho(b^{-1}, \mathcal{Z}p)$	-0.182	0.127	0.027	-0.114	-0.063	0.194
$\rho(r^2, \mathcal{Z}c)$	-0.256	0.058	0.113	0.167	0.254	-0.124
$\rho(b, r^2)$	-0.139	-0.175	-0.166	0.045	0.102	-0.226
$\rho(r, b)$	-0.161	-0.205	-0.171	0.053	0.101	-0.202
$\rho(\mathcal{Z}c, b)$	-0.004	0.035	0.188	0.251	0.343	-0.174

(ii) La correlación entre b y r^2 es suficientemente débil como para separar $\langle b \rangle = \langle br^2 \rangle = \langle b \rangle \langle r^2 \rangle$, el coeficiente de correlación de Pearson $\rho(b, r^2) \approx 0$, como se ve en la Tabla IV.3.

(iii) Se asumió que las distribuciones de a y φ tienen forma Gaussiana. En la Fig. IV.12 se han representado los histogramas (barras) de estos parámetros de forma experimental para varios espesores y los ajustes de los histogramas realizados mediante funciones Gaussianas (líneas). Se puede observar que la hipótesis de una densidad de probabilidad con forma Gaussiana se satisface razonablemente.

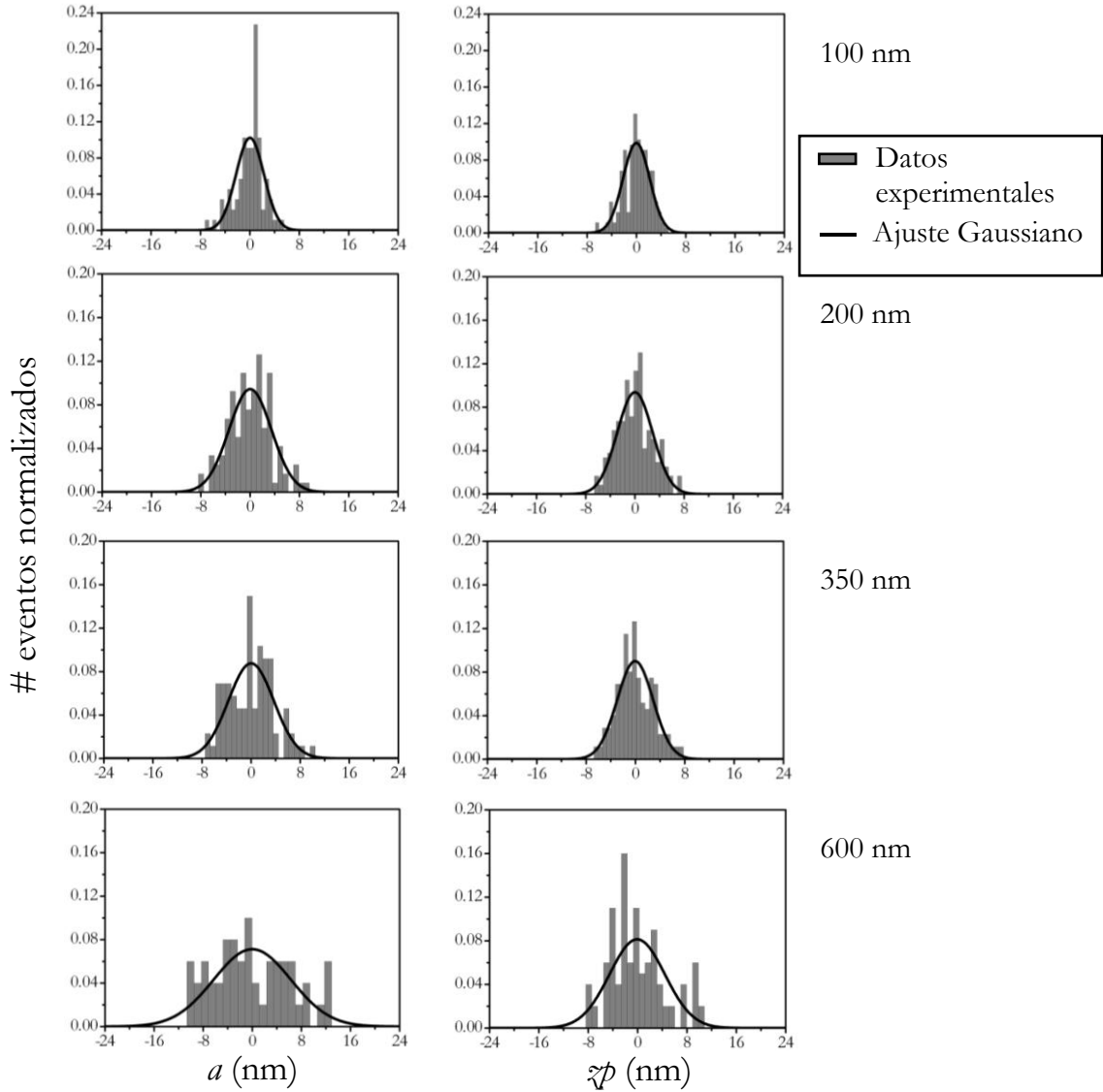


Figura IV.12. Histogramas de los parámetros a y φ obtenidos de los análisis de las imágenes de STM de la Fig. III.2. Los espesores son 100, 200, 350, y 600 nm. Las barras corresponden a las distribuciones experimentales normalizadas y las líneas son los ajustes Gaussianos usando los valores medios y la desviación estándar de las distribuciones experimentales.

(ii) La correlación entre r^2 y z_c también es débil y son estadísticamente independientes, se cumple que $\rho(r^2, z_c) \approx 0$ para distintos espesores como se incluye en la Tabla IV.3. Así pues, los límites a_m y z_{p_m} se pueden sustituir por $h_m/2$ y $-h_m/2$, respectivamente.

Las curvas de distribución de altura de las imágenes de STM para distintos espesores se han obtenido a partir de la Ec. (IV.8). Las distribuciones experimentales (barras) y las curvas $D(z)$ (líneas) calculadas sin ajustes según la Ec. (IV.8) se muestran en la Fig. IV.13. El buen acuerdo entre ambas es evidente.

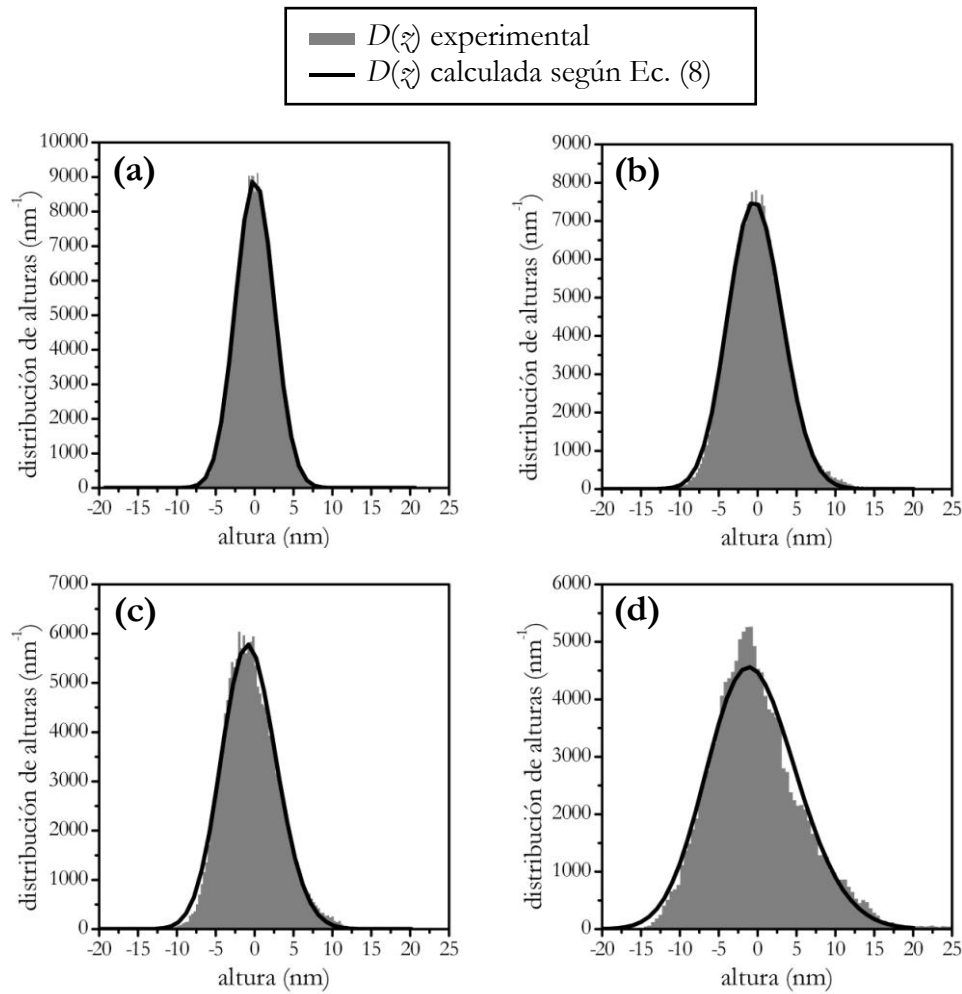


Figura IV.13. Histogramas experimentales (barras) de las imágenes de STM de la Fig. III.2 y de las curvas $D(z)$ (líneas) calculadas mediante la Ec. (IV.8) para (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 350 nm, y (d) 600 nm.

El valor del coeficiente de correlación de Pearson $\rho(z_c, h)$ es casi cero para espesores bajos como se ve en la Tabla IV.3, indicando que la HDC para estos espesores es bastante simétrica como se observa en la Fig. IV.13. Para los espesores más grandes este valor es un poco más alto y por tanto la HDC es ligeramente asimétrica como también se aprecia en la

Fig. IV.13(d) para un espesor de 600 nm. El incremento de $\text{cov}(\tilde{z}, h)$ se produce por la existencia de unas pocas protrusiones superficiales de gran tamaño, con valores altos de \tilde{z} y h , que crecen por encima de las protrusiones adyacentes. Los más prominentes y menos frecuentes son los más relevantes para el coeficiente $\text{cov}(\tilde{z}, h)$. Sin embargo, como estas protrusiones no son frecuentes en la imagen, es difícil incluirlas en el muestreo con un peso apropiado y, por lo tanto, el acuerdo con el cálculo numérico de las HDCs es menor para los valores más altos de \tilde{z} , donde esta asimetría es más evidente.

IV.2.3. Colapso de las HDCs en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

Al ser posible calcular las curvas $D(\tilde{z})$ como función de varios parámetros de forma de los PMZs, $D(\tilde{z}) = D(\tilde{z}, h_m, \delta(a), \delta(\tilde{z}p))$, el comportamiento con el espesor de las curvas $D(\tilde{z})$, $D(\tilde{z}, t) = D(\tilde{z}, t, h_m(t), \delta(a)(t), \delta(\tilde{z}p)(t))$, se puede obtener a partir de la evolución de los parámetros de forma involucrados. El comportamiento con el espesor de estas magnitudes, que se ha presentado en la sección IV.2.1, muestra exponentes de escalado parecidos, $\alpha(h) = 0.34 \pm 0.02$, $\beta(a) = 0.31 \pm 0.05$, y $\beta(\tilde{z}p) = 0.32 \pm 0.03$, para $h_m(t)$, $\delta(a)(t)$, y $\delta(\tilde{z}p)(t)$, respectivamente. La sustitución de estos parámetros en la Ec. (IV.8) por $h_{m0}t^g$, $\delta(a)_0t^g$, y $\delta(\tilde{z}p)_0t^g$, conduce a una relación de escalado para la curva de distribución de alturas $D(\tilde{z}, t) = t^{-g}D(\tilde{z}/t^g)$. Esto significa que cuando se transforman los valores de $\tilde{z}' = \tilde{z}/t^g$ y de $D' = D t^g$, lo que corresponde a reescalar las curvas horizontal y verticalmente, respectivamente, la curva de distribución de alturas permanece invariante con el espesor. De una forma equivalente, la transformación inversa provoca el colapso de las curvas $D(\tilde{z}, t, h_m(t), \delta(a)(t), \delta(\tilde{z}p)(t))$ en una única curva $D(\tilde{z}, h_{m0}, \delta(a)_0, \delta(\tilde{z}p)_0)$ según la Ec. (IV.8),

$$D(\tilde{z}) = \frac{N}{2h_{m0}} \left[\text{erf} \left[\frac{\tilde{z} + h_{m0}/2}{\sqrt{2}\delta(\tilde{z}p)_0} \right] - \text{erf} \left[\frac{\tilde{z} - h_{m0}/2}{\sqrt{2}\delta(a)_0} \right] \right]. \quad (\text{IV.11})$$

En la Fig. IV.14(a) se han representado las curvas experimentales normalizadas al número de puntos de la imagen N para poder compararlas entre sí. El exponente g que mejor describe el colapso de las curvas $D(\tilde{z}, t)$ está cerca de 0.33 como se muestra en la Fig. IV.14(b). La línea continua es el ajuste de todas las curvas experimentales siguiendo la Ec. (IV.11). Los valores obtenidos del ajuste $h_{m0} = 0.47$ nm, $\delta(a)_0 = 0.54$ nm y $\delta(\tilde{z}p)_0 = 0.55$ nm, son similares a los valores del intercepto con el eje y , $h_{m0} = 0.50$ nm, $\delta(a)_0 = 0.50$ nm y $\delta(\tilde{z}p)_0 = 0.58$ nm, que fueron obtenidos del ajuste lineal de los parámetros $\delta(a)$ y $\delta(\tilde{z}p)$ representados en la Fig. IV.8.

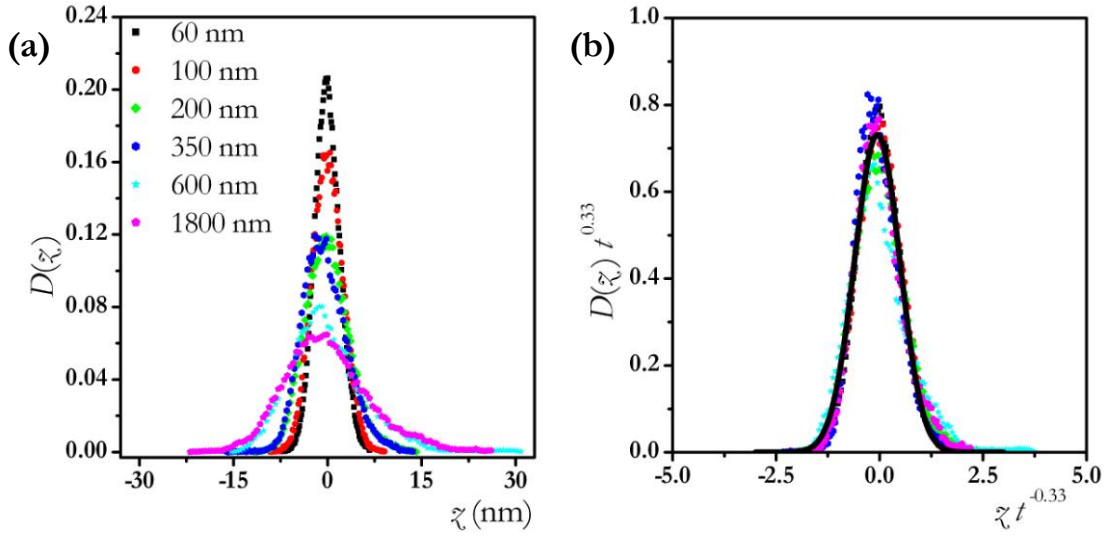


Figura IV.14. (a) Histogramas de altura experimentales de las imágenes de STM de láminas de $\text{Au}(\text{espesor})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$, siendo *espesor* igual a 60, 100, 200, 350, 600, y 1800 nm, normalizados al número de puntos N de cada imagen. (b) Colapso de los histogramas de (a) en una única curva que sigue la expresión $D(z) = t^{-0.33} D(z/t^{0.33})$. La línea es el ajuste de todos los histogramas según la Ec. (IV.11) que da lugar a los valores $\delta(a)_0 = 0.47$ nm, $\delta(a)_0 = 0.54$ nm, y $\delta(zp)_0 = 0.55$ nm.

IV.2.4. Rugosidad obtenida de las HDCs en láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

La rugosidad de las láminas delgadas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ se puede obtener de las curvas de distribución de altura calculadas a partir de la expresión,

$$w_D = \sqrt{\int z^2 D(z) / \int D(z)}. \quad (\text{IV.12})$$

Aplicando esta expresión se obtuvieron los valores de w_D para cada una de las imágenes analizadas en el rango de espesores entre 60 y 1800 nm. En la Fig. IV.15 se comparan estos valores (círculos llenos) con aquellos presentados en el capítulo III, w , (círculos abiertos) calculados como la desviación cuadrática media de alturas. Usando ambos conjuntos de datos se obtiene un escalado lineal con un exponente $\beta = 0.37 \pm 0.03$. El buen acuerdo entre ambos conjuntos muestra que el método de descomposición minimalista permite calcular los valores del ancho de intercara a partir de las HDCs calculadas.

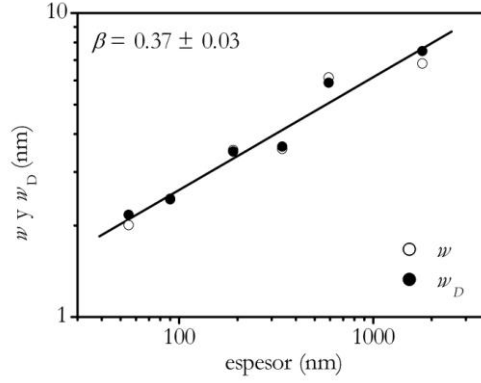


Figura IV.15. Comparación del rms de alturas, w (\circ), y del ancho de intercara, w_D (\bullet), calculado mediante las curvas de distribución de altura $D(z)$ según la Ec. (IV.12). La línea es un ajuste lineal en escala logarítmica de ambas magnitudes. El exponente de escalado correspondiente es $\beta = 0.37 \pm 0.03$.

IV.3. Parámetros alternativos

La mayoría de los parámetros de forma que se han introducido en este capítulo: (i) los máximos de las protrusiones superficiales, a ; (ii) los puntos de intersección entre protrusiones superficiales adyacentes, z_p ; (iii) el tamaño vertical y lateral de las protrusiones superficiales, b y r , respectivamente; (iv) la pendiente en la intersección entre protrusiones superficiales, s ; (v) y la altura del elemento-columna, z_c , tienen un significado geométrico evidente. Este hecho hace que sean candidatos apropiados para describir la morfología superficial en las láminas delgadas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$.

El tamaño lateral, d_m , normalmente empleado en este tipo de estudios es similar al que se obtiene del presente método de descomposición y su significado geométrico está en cualquier caso bien definido. Sin embargo, el ancho de intercara o rugosidad, w , o la pendiente morfológica, m_s , que se emplean en estudios parecidos no tienen un significado evidente y pueden no ser apropiados para describir y comparar distintas morfologías superficiales. Como el ancho de intercara se puede obtener a partir de la curva de distribución de altura, y ésta presenta una dependencia compleja de los parámetros de forma, $D(z, h_m, \delta(a), \delta(z_p))$ o $D(z, h_m, \delta(b), \delta(z_c), \text{cov}(z_c, b))$, *a priori* el ancho de intercara presenta una dependencia implícita de estos parámetros de forma y, por lo tanto, no puede relacionarse directamente con ningún parámetro vertical bien determinado.

La pendiente morfológica, $m_s = 2w/d_m$, arrastra en su definición una dependencia compleja similar a la del ancho de intercara. Debido a esta complejidad es apropiado emplear otras magnitudes bien definidas para describir otras pendientes como pueden ser las pendientes en los bordes, $s_m = f(h_m, r_m)$, donde f es una función de la forma de las protrusiones superficiales; $s_m = 2h_m/r_m$, en el caso de los PMZs, o más exactamente, $s_m^* =$

$2\langle b/r \rangle$. Otro posible valor de pendiente alternativo es la pendiente vertical, $s_v = h_m/r_m$, que es la pendiente de una protrusión cuando se aproxima a un elemento cónico.

IV.4. Conclusiones del capítulo

El método de descomposición minimalista permite caracterizar de forma apropiada la morfología superficial de las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) mediante un conjunto de parámetros que están relacionados con la forma de las protrusiones superficiales de las láminas. Estas protrusiones se descomponen en zonas meridianas paraboloidales (PMZs) para este sistema. Los exponentes de escalado que se hallaron están alrededor de $1/3$, o $-1/3$, para todos los parámetros de forma.

La correlación entre los parámetros de forma es débil en las imágenes de STM para todo el rango de espesores estudiados como muestran los diagramas de correlación y los coeficientes de Pearson.

El método permite obtener una expresión analítica para la curva de distribución de alturas (HDC) de las imágenes de STM como función de los parámetros de forma, así como para la evolución de la HDC en las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100).

Los parámetros de forma experimentales satisfacen las aproximaciones que se han realizado para deducir la expresión de la HDC. La complejidad de la HDC en las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) se muestra claramente a través de la dependencia que esta función tiene de los parámetros de forma. Esta complejidad se puede extrapolar al ancho de intercara debido a que este último se puede extraer de la HDC.

Algunos parámetros alternativos como el tamaño vertical o la pendiente en los bordes de intersección parecen buenos candidatos para describir el frente de crecimiento de las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) y para proporcionar una interpretación adecuada de los fenómenos que controlan el ancho de intercara y el crecimiento lateral de las protrusiones superficiales de las láminas.

IV.5. Referencias

- [Karmous06] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, “Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2 ”, Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).
- [Lo03] H. C. Lo, D. Das, J. S. Hwang, K. H. Chen, C. H. Hsu, C. F. Chen, and L. C. Chen, “SiC-capped nanotip arrays for field emission with ultralow turn-on field”, Appl. Phys. Lett. 83, 1420 (2003).
- [Rastelli03] A. Rastelli, H. Von Känel, B. J. Spencer, and J. Tersoff, “Prepyramid-to-pyramid transition of SiGe islands on Si(001)”, Phys. Rev. B. 68, 115301 (2003).
- [Shklyaev01] A. A. Shklyaev, and M. Ichikawa, “Three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces”, Phys. Rev. B 65, 045307 (2001).
- [Xu05] X. Xu, J. T. Han, and K. Cho, “Deposition of Amorphous Calcium Carbonate Hemispheres on Substrates”, Langmuir 21, 4801 (2005).

V. Interpretación de la rugosidad en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

A pesar de la oscura relación que existe entre la rugosidad w y otros parámetros estadísticos de la superficie, ésta ha sido una magnitud indispensable a la hora de caracterizar la morfología superficial de una gran variedad de sistemas. Esto se debe principalmente a que es una de las magnitudes fundamentales de la Teoría de Escalado Dinámico [Family85, Barabási95], ver capítulo I, la cual se ha empleado insistentemente con el fin de obtener información sobre los mecanismos de crecimiento que tienen lugar durante la formación de las láminas.

Sin embargo, puesto que la rugosidad es una magnitud compleja, en multitud de ocasiones no aporta pruebas suficientes como para discernir entre diferentes mecanismos de crecimiento. En consecuencia, modelos de crecimiento con diferentes mecanismos son capaces de explicar el escalado de la rugosidad. En este capítulo la rugosidad se analiza en detalle haciendo uso del Método de Descomposición Minimalista introducido en el capítulo IV.

V.1. Método de Descomposición Minimalista: expresión para la rugosidad

Los parámetros estadísticos obtenidos mediante el método minimalista permiten el análisis formal de la rugosidad en algunos sistemas, tal como se demuestra en este capítulo. Una expresión para la rugosidad basada en parámetros de forma bien definidos puede ser una herramienta muy útil a la hora de asociar la morfología superficial con los mecanismos de crecimiento de las láminas.

V.1.1. Expresión para la rugosidad en una superficie simulada

Los parámetros de forma se han introducido con detalle en el capítulo IV al descomponer la imagen de una superficie simulada en elementos bien definidos. En el caso de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) la superficie se descompuso en zonas meridianas paraboloidales (PMZs). El cuadrado de la rugosidad de la imagen completa, w_f^2 , se puede calcular a través del segundo momento de todas las alturas de cada PMZ, σ_k^2 , con respecto al plano medio global, z_m , y convenientemente pesado por el área cubierta por el k -ésimo PMZ, A_k , tal que,

$$w_f^2 = (1/A) \sum A_k \sigma_k^2. \quad (V.1)$$

En esta expresión A es el área de la imagen completa y el subíndice f indica que la rugosidad se calcula a partir de una formula de los parámetros de forma. Tanto A como A_k se pueden expresar en unidades de número de puntos de la imagen o de superficie. Ambas unidades están relacionadas por un factor de conversión. El segundo momento para el k -ésimo PMZ se calcula según la expresión,

$$\sigma_k^2 = \frac{1}{A_k} \int_{z_{pk}}^{a_k} (z_k - z_m)^2 F(z_k) dz_k, \quad (V.2)$$

siendo z_k la altura de cualquier punto del k -ésimo PMZ. Haciendo uso de que el valor de la función de distribución de alturas en el rango comprendido entre z_{pk} y a_k es $F(z_k) = \Omega/(2b_k)$, ver Fig. IV.5, es posible expresar el segundo momento como función de algunos parámetros de forma según la expresión,

$$\sigma_k^2 = \frac{\Omega}{2A_k b_k} \left\{ \frac{1}{3} (a_k^3 - z_{pk}^3) + z_m^2 (a_k - z_{pk}) - z_m (a_k^2 - z_{pk}^2) \right\}. \quad (V.3)$$

Sin embargo, es más conveniente desarrollar el segundo momento en función de otros parámetros como son b_k , z_{ck} y r_k , para obtener una expresión de la rugosidad de más fácil aplicación. Usando las relaciones $a_k = z_{ck} + b_k/2$ y $z_{pk} = z_{ck} - b_k/2$, la Ec. (V.3) se puede transformar en,

$$\sigma^2_k = \frac{\Omega b_k}{2A_k b_k} \left\{ \zeta_k^2 + \zeta_m^2 - 2\zeta_k \zeta_m + \frac{1}{12} b_k^2 \right\}. \quad (V.4)$$

En consecuencia, el cuadrado de la rugosidad de la imagen se puede expresar como,

$$w_f^2 = \frac{1}{A} \sum A_k \frac{\Omega b_k}{2A_k b_k} \left\{ \zeta_k^2 + \zeta_m^2 - 2\zeta_k \zeta_m + \frac{1}{12} b_k^2 \right\}, \quad (V.5)$$

y, usando las relaciones $b_k = b_k r_k^2$, $A = K(\Omega/2)\langle r^2 \rangle$, y $\zeta_m = \langle r^2 \zeta \rangle / \langle r^2 \rangle$, el cuadrado de la rugosidad se puede describir, después de un poco de álgebra, como,

$$w_f^2 = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \langle r^2 \zeta^2 \rangle - \frac{\langle r^2 \zeta \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} + \frac{1}{12} \langle r^2 b^2 \rangle \right\}. \quad (V.6)$$

La Ec. (V.6) es una expresión general que pone de manifiesto la dependencia de la rugosidad con los tres parámetros de forma, $w_f = f(r, \zeta, b)$. Por lo tanto, en el caso de una superficie compuesta de zonas meridianas paraboloideas es posible descomponer el ancho de intercara en parámetros de forma bien definidos.

V.1.2 Expresión simplificada de la rugosidad: correlación débil

En el caso de que los parámetros de forma sean estadísticamente independientes se puede simplificar la expresión de la rugosidad de la Ec. (V.6), igual que se hizo en el capítulo IV.1.3 para simplificar la expresión de la curva de distribución de alturas $D(\zeta)$. Así, si los parámetros que componen la Ec. (V.6) no tienen una correlación fuerte entre ellos es posible separar el valor medio de los productos en el producto de los valores medios, $\langle r^2 v \rangle = \langle r^2 \rangle \langle v \rangle$, siendo v cualquiera de los parámetros ζ^2 , ζ , o b^2 , y de esta forma simplificar la expresión de la rugosidad,

$$w_{f_{nc}}^2 = \left\{ \delta(\zeta)^2 + \frac{1}{12} b_m^2 + \frac{1}{12} \delta(b)^2 \right\}. \quad (V.7)$$

Esta expresión es válida en sistemas con parámetros de forma débilmente correlacionados o no correlacionados, $w_{f_{nc}}$, donde el subíndice *nc* significa *no correlacionados*. La Ec. (V.7) muestra una dependencia $w_{f_{nc}} = f(b_m, \delta(b), \delta(\zeta))$ que sólo tiene en consideración los valores medios y las fluctuaciones de los parámetros de forma b , y ζ .

V.1.3 Contribuciones a la expresión de la rugosidad

Desde un punto de vista matemático, dos contribuciones relacionadas con \mathcal{Z} y h se pueden distinguir en la Ec. (V.6): (i) la contribución de \mathcal{Z} tiene en cuenta la rugosidad que se obtiene de una superficie que esté compuesta de zonas meridianas columnares cilíndricas (CMZs), ver Figura IV.4, en las que el extremo superior de cada una de ellas es la altura del elemento-columna de cada PMZ (medido hasta la altura media del PMZ), $\mathcal{Z}_c = (a + \mathcal{Z}_p) / 2$. Esta contribución se denota por $w_f^2(CMZ)$; (ii) la contribución de h se interpreta como la rugosidad que se obtiene de una superficie compuesta de K PMZs en la que los K elementos poseen el mismo valor medio de alturas $\langle \mathcal{Z}_k \rangle = \text{constante}$. Esta contribución se denota por $w_f^2(PMZ)$. De esta forma, la Ec. (V.6) se puede describir como,

$$w_f^2 = w_f^2(CMZ) + w_f^2(PMZ), \quad (V.8)$$

donde

$$w_f^2(CMZ) = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \langle r^2 \mathcal{Z}_c^2 \rangle - \frac{\langle r^2 \mathcal{Z}_c \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} \right\}, \quad (V.9)$$

y

$$w_f^2(PMZ) = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{12} \langle r^2 h^2 \rangle \right\}. \quad (V.10)$$

En la Fig. V.1 se muestra un esquema de estas contribuciones. En (a) se ha dibujado un perfil de alturas simulado, en (b) los PMZs de ese perfil con el mismo valor medio que contribuirían a la rugosidad total según $w_f^2(PMZ)$, y en (c) los CMZs de ese perfil que contribuirían a la rugosidad total según $w_f^2(CMZ)$. Si la correlación entre los parámetros de forma es débil se tiene que,

$$w_{f_{nc}}(CMZ) = \delta(\mathcal{Z}_c) \quad \text{y} \quad w_{f_{nc}}(PMZ) = \frac{1}{12} (h_m^2 + \delta(h)^2), \quad (V.11)$$

que son los términos que aparecen en la Ec. (V.7).

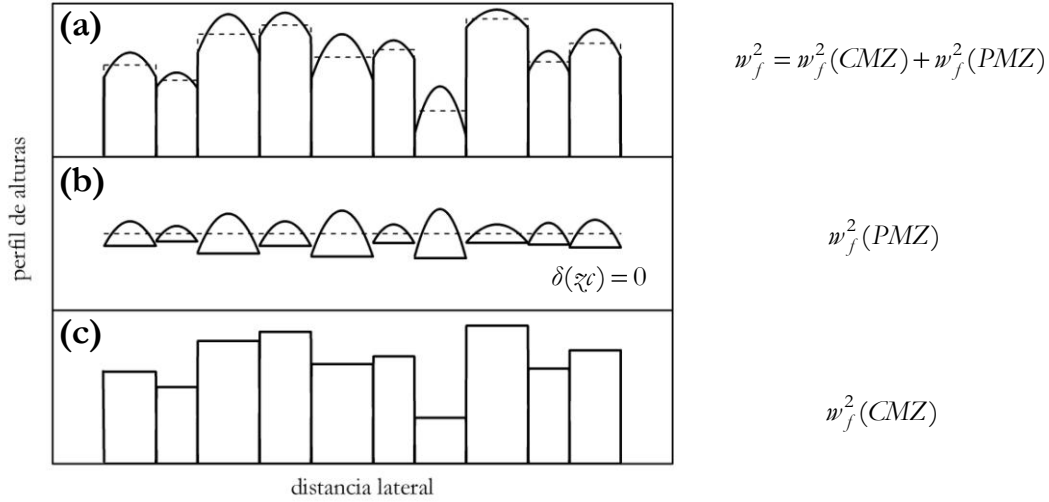


Figura V.1. Esquema en el que se muestra la descomposición de la rugosidad siguiendo la Ec. (V.8) en dos contribuciones relacionadas con h , $w_f^2(PMZ)$ y ζc , $w_f^2(CMZ)$.

V.2. Expresión de la rugosidad aplicada al caso de láminas de $Au/SiO_x/Si(100)$

Una vez que se ha introducido la expresión general para la rugosidad de una superficie compuesta de zonas meridianas paraboloïdales, la Ec. (V.6) se puede emplear para calcular la rugosidad w_f en láminas delgadas de $Au/SiO_x/Si(100)$, y comparar con tres conjuntos de valores de rugosidad calculados o medidos. Estos conjuntos son: (i) los que se obtuvieron en el capítulo III, w , medidos directamente en las imágenes de STM; (ii) los que se calcularon en el capítulo IV a partir de la desviación estándar de las curvas $D(\zeta)$, usando la Ec. (IV.12), w_D ; y (iii) aquellos calculados para parámetros de forma correlacionados débilmente o no correlacionados a través de la Ec. (V.7), $w_{f_{nc}}$. La dependencia con el espesor de estos conjuntos de valores se presenta en la gráfica logarítmica de la Fig. V.2. En ésta se aprecia que los valores de rugosidad de cada uno de estos conjuntos presentan un buen acuerdo. La línea discontinua corresponde al mejor ajuste de los valores de w que se presentaron en el capítulo III. De aquí se obtiene el exponente de escalado de crecimiento $\beta = 0.38 \pm 0.04$. Como se puede ver en la Fig. V.2, los valores de rugosidad obtenidos a partir de la expresión para parámetros de forma débilmente correlacionados, $w_{f_{nc}}$, están de acuerdo con los resultados experimentales mostrados en el capítulo IV que corresponden a una correlación débil.

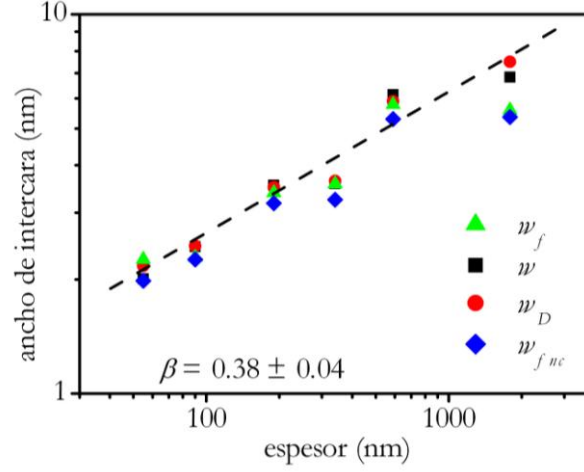


Figura V.2. Dependencia con el espesor de la rugosidad directamente medida de las imágenes de STM (w), y calculada a partir de la Ec. (V.6) (w_f), a partir de la desviación estándar de $D(\vec{r})$ (w_D), Ec. (IV.12), y a partir de la Ec. (V.7) para parámetros de forma débilmente correlacionados (w_{fnc}). La línea discontinua es el mejor ajuste de los valores de la rugosidad con un exponente de escalado $\beta = 0.38 \pm 0.04$.

V.2.1 Dependencia con el espesor de la rugosidad en láminas de $Au/SiO_x/Si(100)$

Una vez obtenida una expresión analítica general de la rugosidad en función de los parámetros de forma es posible aportar algunas evidencias acerca del comportamiento de la rugosidad con el espesor a través de la dependencia de los parámetros de forma con el espesor. Con este propósito se puede hacer uso de la expresión simplificada de la Ec. (V.7) ya que la dependencia de los parámetros de forma con el espesor, $\delta(\vec{r}, t)$, $\langle b(t) \rangle$, y $\delta(b, t)$, es más clara en esta expresión que en la expresión general, Ec. (V.6). En la Fig. IV.8 se muestra dicha dependencia con el espesor para estos parámetros de forma. Se puede observar que todos presentan el mismo comportamiento con exponentes similares, indicando de esta manera que podemos escribir la expresión,

$$w_{fnc}^2(t) \propto \left\{ [\delta(\vec{r})_0 t^g]^2 + \frac{1}{12} [\langle b \rangle_0 t^g]^2 + \frac{1}{12} [\delta(b)_0 t^g]^2 \right\}. \quad (V.12)$$

Teniendo en cuenta que el valor del exponente g es aproximadamente $1/3$ para todos los parámetros empleados, ver Fig. IV.8, la Ec. (V.12) puede reescribirse como,

$$w_{fnc}(t) \propto \left\{ [\delta(\vec{r})_0]^2 + \frac{1}{12} [\langle b \rangle_0]^2 + \frac{1}{12} [\delta(b)_0]^2 \right\}^{1/2} t^g. \quad (V.13)$$

Esta expresión muestra la dependencia esperada para la rugosidad en función del espesor.

V.2.2 Contribuciones de la rugosidad en láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

La expresión de la Ec. (V.8) indica que la rugosidad puede dividirse en dos contribuciones diferentes dadas por $w_f^2(\text{CMZ})$ y $w_f^2(\text{PMZ})$. Es conveniente observar la influencia que ambos términos ejercen sobre la rugosidad total en las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. La Fig. V.3 es una gráfica logarítmica en la que se representa el cuadrado de la rugosidad experimental, w^2 , de la rugosidad calculada a través de la Ec. (V.6), w_f^2 , y de las dos contribuciones a la rugosidad, $w_f^2(\text{CMZ})$ y $w_f^2(\text{PMZ})$. Ambas contribuciones son muy parecidas en este sistema.

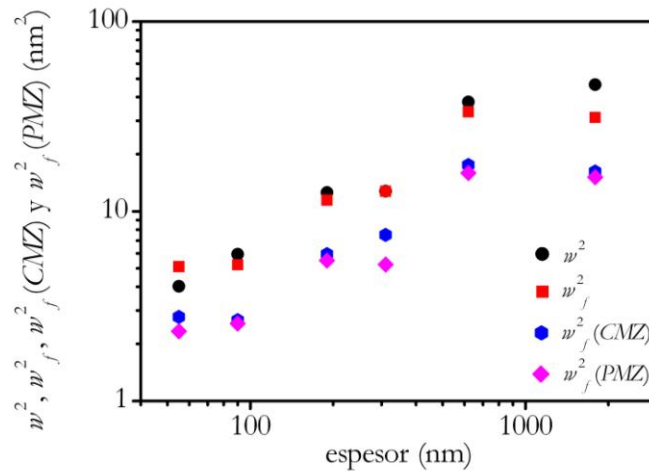


Figura V.3. Dependencia con el espesor del cuadrado de la rugosidad experimental (w^2), de la calculada a través de la Ec. (V.6) (w_f^2), y de sus contribuciones $w_f^2(\text{CMZ})$ y $w_f^2(\text{PMZ})$ siguiendo las Ecs. (V.9) y (V.10), respectivamente. Ambas contribuciones a la rugosidad tienen pesos similares en las láminas delgadas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$.

V.3. Expresión de la rugosidad generalizada a otros sistemas

La expresión general desarrollada para la rugosidad se puede aplicar a sistemas experimentales como el crecimiento homoepitaxial de GaAs [Ballestad01], donde se emplearon parábolas para ajustar los perfiles de altura de los montículos superficiales, o a

modelos teóricos que predicen una morfología superficial paraboloidal como ocurre con la ecuación KPZ en el límite de valores altos de la amplitud [Kardar86], o con algunas generalizaciones de la ecuación KPZ en sistemas de (1+1) dimensiones [Honda92].

También es posible generalizar las expresiones de la rugosidad a sistemas que presenten morfologías superficiales compuestas por zonas meridianas de diversas superficies de revolución como es el caso de las zonas meridianas de cúspide esferoidal (SMZs: *spheroidal-cap-like meridian zones*) o de las zonas meridianas cónicas (CoMZs: *conical-like meridian zones*).

V.3.1. Zonas meridianas de cúspide esferoidal

Si aplicamos el Método de Descomposición Minimalista a estructuras formadas por cúspides esferoidales, éstas pueden descomponerse en SMZs como la que se muestra en la Fig. V.4(a). El perfil de alturas de uno de estos SMZ está esquemáticamente dibujado en la Fig. V.4(b) en la que se han incluido los principales parámetros de forma empleados en estos elementos fundamentales.

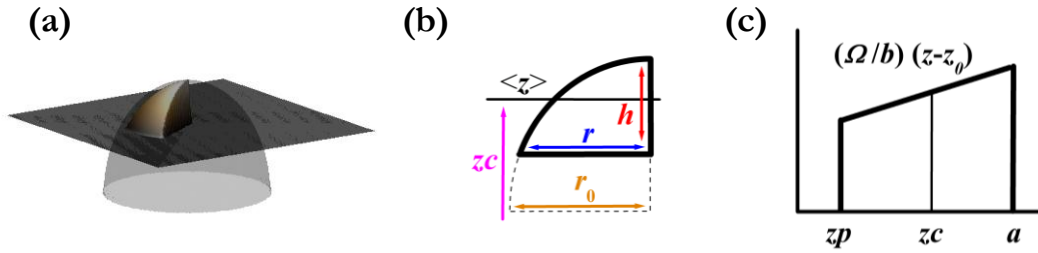


Figura V.4. (a) Forma geométrica de las zonas meridianas de cúspide esferoidal (SMZs) y (b) esquema del correspondiente perfil de alturas describiendo el significado geométrico de los principales parámetros de forma, h , z_c , y r . (c) Curva de distribución de alturas individual $F(z)$ de un SMZ.

En la Fig. V.4(b) se aprecia que el SMZ de tamaño lateral r es sólo la cúspide o parte superior de una zona meridiana esferoidal completa (cSMZ: *complete Spheroidal Meridian Zone*) de tamaño lateral r_0 . La expresión usada para describir estos elementos fundamentales es $z(x) = z_0 + \sqrt{r_0^2 - b(x - x_0)^2}$, donde z y x son respectivamente la altura y la distancia lateral, (x_0, a) las coordenadas del máximo, (x_0, z_0) las coordenadas del centro de la cSMZ, r_0 el radio propio del cSMZ y b el coeficiente de segundo orden que en este caso no tiene dimensiones. Se asume que $x_0 = 0$ para simplificar las expresiones de forma que

$\mathfrak{z}(x) = \mathfrak{z}_0 + \sqrt{r_0^2 - bx^2}$. Al igual que en el capítulo IV, los parámetros principales que se pueden extraer de los perfiles de altura ajustados son el máximo de las protrusiones superficiales, a , la ordenada del punto de contacto entre dos protrusiones que se cortan, $\mathfrak{z}p$, el coeficiente de segundo orden que está relacionado con uno de los semiejes y da una medida de la curvatura esférica, b , y el tamaño lateral, r , definido como la distancia lateral entre el máximo, x_0 , y el punto de contacto, xp , tal que $r = xp - x_0$. El tamaño lateral está relacionado con el radio propio a través de la expresión, $br^2 = 2br_0 - b^2$, siendo b el tamaño vertical del SMZ que, en analogía con el caso del PMZ, se puede escribir como, $b = a - \mathfrak{z}p$. En el caso de que el SMZ sea completo, cSMZ, se tiene que $b = r_0$, y entonces, $r\sqrt{b} = r_0$. Como en el caso de los PMZs, la altura del elemento-columna para cada SMZ, $\mathfrak{z}c$, se ha elegido como la altura media del SMZ se tiene que,

$$\mathfrak{z}c = \mathfrak{z}p + \frac{b}{2} + \frac{1}{6} \frac{b^3}{br^2}. \quad (V.14)$$

Finalmente, la pendiente en el borde, s , es la pendiente en la intersección de los SMZs,

$$s = \frac{2brb}{br^2 - b^2}. \quad (V.15)$$

Si el SMZ es completo, es decir un cSMZ, la altura del elemento-columna se reduce a $\mathfrak{z}c = \mathfrak{z}p + (2/3)b$, y la pendiente en el borde tiende a infinito.

Con el fin de calcular una expresión para la rugosidad es necesario conocer la curva de distribución de alturas de un SMZ individual. En la Fig. V.4(c) se muestra la curva individual $F(\mathfrak{z})$ de uno de estos SMZs, donde $F(\mathfrak{z}) = (\Omega/b)(\mathfrak{z} - \mathfrak{z}_0)$ dentro del rango limitado por $\mathfrak{z}p$ y a , y $F(\mathfrak{z}) = 0$ fuera de ese intervalo. De esta manera, la expresión para el cuadrado de la rugosidad después de algunas manipulaciones algebraicas adquiere la forma,

$$w_f^2 = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \left\langle r^2 \mathfrak{z}c^2 \right\rangle - \frac{\langle r^2 \mathfrak{z}c \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} + \frac{1}{12} \langle r^2 b^2 \rangle - \left\langle r^2 \left(\frac{b}{2} - \mathfrak{z}c + \mathfrak{z}p \right)^2 \right\rangle \right\}, \quad (V.16)$$

la cual incluye un término más que la expresión que se encontró para los PMZs.

La expresión de la rugosidad, al igual que se hizo para los PMZs en la Ec. (V.8), se puede separar en dos contribuciones: (i) la primera tiene en cuenta la rugosidad obtenida de una superficie compuesta de zonas meridianas columnares cilíndricas (CMZs), ver Fig. IV.4, en las que el extremo superior de cada una de ellas es la altura del elemento-columna de cada SMZ, $\mathfrak{z}c$. La contribución a la rugosidad se denota mediante $w_f^2(CMZ)$ como en el

caso de los PMZs; (ii) la segunda contribución se interpreta como la rugosidad de una superficie compuesta de K SMZs, en la que todos tienen el mismo valor medio $\langle z_k \rangle = \text{constante}$, y cuya contribución se denota mediante $w_f^2(SMZ)$. Así pues obtenemos la expresión,

$$w_f^2 = w_f^2(CMZ) + w_f^2(SMZ), \quad (V.17)$$

donde la expresión para $w_f^2(CMZ)$ está escrita en la Ec. (V.9), y la de $w_f^2(SMZ)$ se puede escribir como,

$$w_f^2(SMZ) = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{12} \langle r^2 h^2 \rangle - \left\langle r^2 \left(\frac{h}{2} - z_c + zp \right)^2 \right\rangle \right\}. \quad (V.18)$$

En este caso la contribución del elemento de superficie no sólo depende de h sino también de z_c y zp . Si consideramos cSMZs la contribución a la rugosidad se simplifica,

$$w_f^2(cSMZ) = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{18} \langle r^2 h^2 \rangle \right\}. \quad (V.19)$$

Este tipo de elementos superficiales aparecen en distintos sistemas experimentales, por ejemplo: (i) al depositar carbonato cálcico amorfo [Xu05], (ii) durante la formación de nanocristales de Ge sobre SiO_2 [Karmous06], o (iii) en la formación de islas de Ge sobre Si(111) [Kolobov01] o (iv) islas de Si sobre Si(001) [Shklyaev01] con una capa delgada de SiO_2 en ambos casos, (v) en el crecimiento de nitruros empleados en la fabricación de patrones de microlentes para aplicaciones ópticas [Oder03, Khizar05], (vi) en la erosión de sustratos de silicio empleados como patrones de cavidades hemisféricas [Li04].

V.3.2. Zonas meridianas cónicas

El MDM también se puede aplicar al caso de zonas meridianas cónicas (CoMZs) como la que se muestra en la Fig. V.5(a). El esquema del perfil de alturas de uno de estos CoMZs se encuentra en la Fig. V.5(b) donde se puede ver el significado geométrico de los principales parámetros de forma empleados.

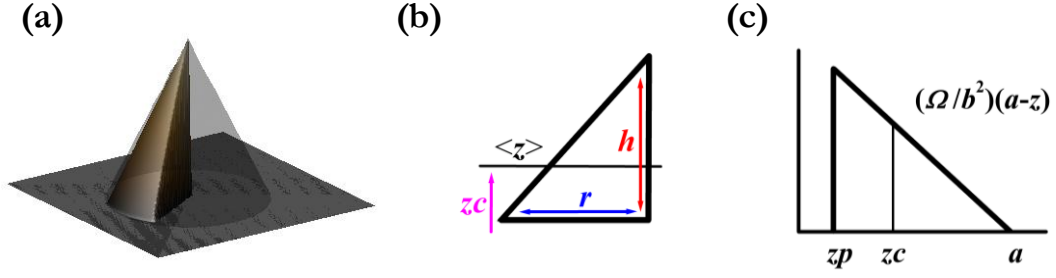


Figura V.5. (a) Forma geométrica de una zona meridiana cónica (CoMZ) y (b) esquema del perfil de alturas correspondiente describiendo el significado geométrico de los principales parámetros de forma. (c) Curva de distribución de alturas individual $F(z)$.

La expresión que se usa para describir estos elementos superficiales es $z(x) = a - b(x - x_0)$, siendo z y x la altura y la distancia lateral respectivamente, (x_0, a) las coordenadas del máximo, y b el coeficiente de primer orden que no tiene dimensiones en este caso. Se asume que $x_0 = 0$ para simplificar las expresiones de manera que $z(x) = a - bx$. De nuevo, los principales parámetros de forma que se pueden extraer de los perfiles de altura ajustados son el máximo de las protrusiones superficiales, a , la ordenada del punto de contacto entre dos protrusiones que se cortan, z_p , el coeficiente de primer orden que da una medida de la pendiente del cono, b , y el tamaño lateral, r , definido como la distancia lateral entre el máximo, x_0 , y el punto de contacto, x_p , tal que, $r = x_p - x_0$. El tamaño vertical del CoMZ es $h = a - z_p = br$. La altura del elemento-columna para cada CoMZ, z_c , también se elige como la altura media del CoMZ,

$$z_c = z_p + h/3. \quad (V.20)$$

Finalmente, la pendiente en el borde de la intersección de los CoMZs, s , es la misma en cada punto, es decir,

$$s = b. \quad (V.21)$$

La curva de distribución de alturas de un elemento individual CoMZ se muestra esquemáticamente en la Fig. V.5(c). La expresión de la curva individual $F(z)$ de uno de estos CoMZs es $F(z) = (\Omega/b^2)(a - z)$ dentro del rango limitado por z_p y a , y $F(z) = 0$ fuera de este intervalo. Con esta curva de distribución la expresión para la rugosidad tiene la misma forma que la expresión obtenida para los PMZs,

$$w_f^2 = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \langle r^2 z_c^2 \rangle - \frac{\langle r^2 z_c \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} + \frac{1}{18} \langle r^2 b^2 \rangle \right\}, \quad (V.22)$$

excepto por el coeficiente del último término que es 1/18 en vez de 1/12. Igual que se hizo para PMZs y SMZs, en las Ecs. (V.8) y (V.17) respectivamente, la expresión de la rugosidad se puede separar en dos contribuciones,

$$w_f^2 = w_f^2(\text{CMZ}) + w_f^2(\text{CoMZ}), \quad (\text{V.23})$$

donde la expresión de $w_f^2(\text{CoMZ})$ se escribe como,

$$w_f^2(\text{CoMZ}) = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{18} \langle r^2 h^2 \rangle \right\}. \quad (\text{V.24})$$

Se puede ver en las Ecs. (V.19) y (V.24) que las CoMZs y las cSMZs dan lugar a contribuciones idénticas en la expresión de la rugosidad.

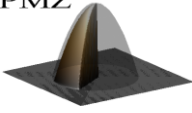
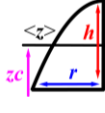
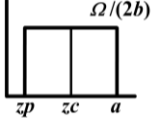

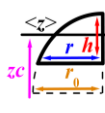
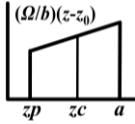
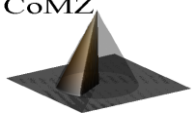
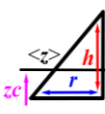
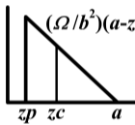
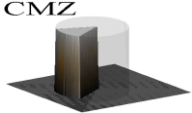
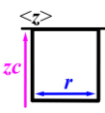
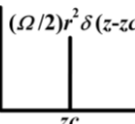
Este tipo de elementos superficiales se pueden encontrar en variedad de sistemas: (i) SiC erosionado formando patrones de nanopuntas [Lo03], o (ii) la fabricación de puntas cónicas en Si(100) mediante ablación láser [Her98, Zorba06] o (iii) la formación de estructuras con forma cónica en hielo por ablación de luz [Bergeron06], o (iv) la formación de *dots* semiconductores mediante *sputtering* de haz de iones [Facsko99].

En la Tabla V.1 se resumen los elementos superficiales que han sido analizados mediante el Método de Descomposición Minimalista, así como la forma de éstos, los perfiles de altura y el significado geométrico de los parámetros de forma, la curva de distribución individual $F(\mathcal{F})$, la contribución de cada elemento a la expresión de la rugosidad, y varios sistemas en los que estos elementos superficiales se pueden encontrar.

V.3.3. Expresión de la rugosidad generalizada

Como ya se ha comentado, las expresiones de la rugosidad desarrolladas para morfologías superficiales con distintos elementos minimalistas tales como PMZs, SMZs (o cSMZs) y CoMZs, tienen una forma similar. Los primeros términos de las ecuaciones tienen en cuenta la rugosidad que se obtendría a partir de una superficie compuesta de zonas meridianas columnares cilíndricas (CMZs), en las que el extremo superior de cada una de ellas es

Tabla V.1. Resumen de las formas geométricas (primera columna), dibujos descriptivos del significado geométrico de los parámetros de forma (segunda columna), curva individual de distribución de alturas $F(z)$ (tercera columna), contribuciones a la expresión de la rugosidad al cuadrado (cuarta columna), y distintos sistemas en los que este tipo de morfología aparece.

Figura	Perfil de altura	Curva $F(z)$	$w_f^2(Figura)$
			$\frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{12} \langle r^2 b^2 \rangle \right\}$
Láminas delgadas de Au [Sacedón05, Rodríguez-Cañas06], láminas de GaAs [Ballestad01], Modelos de crecimiento [Kardar86]			
			$\frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{12} \langle r^2 b^2 \rangle - \left\langle r^2 \left(\frac{b}{2} - z_c + z_p \right)^2 \right\rangle \right\}$
Crecimiento de islas de Si y Ge [Kolobov01, Shklyaev01], formación de nanocristales [Karmous06], patrones de microlentes [Oder03, Khizar05]			
			$\frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \frac{1}{18} \langle r^2 b^2 \rangle \right\}$
Ablación láser [Her98, Zorba06], silicio erosionado [Lo03], <i>sputtering</i> de haz de iones [Fackso99]			
			$\frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ \langle r^2 z_c^2 \rangle - \frac{\langle r^2 z_c \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} \right\}$

la altura del elemento-columna de cada elemento minimalista, z_c (medida hasta la altura media de la zona meridiana). Los últimos términos se interpretan como la rugosidad resultante de una superficie compuesta de K elementos minimalistas superficiales (*SMEs*: *surface minimalist elements*) que tienen el mismo valor de la altura media, $\langle z_k \rangle = \text{constante}$. Como consecuencia se puede encontrar una expresión generalizada de la rugosidad como suma de dos términos,

$$w_f^2 = w_f^2(CMZ) + w_f^2(SME), \quad (V.25)$$

indicando que, en el caso de un crecimiento columnar, la rugosidad se puede dividir en dos contribuciones distintas: (i) una de ellas referida al crecimiento columnar, $w_f^2(CMZ)$; y (ii) la otra a los elementos minimalistas superficiales, $w_f^2(SME)$.

V.4. Expresión de la rugosidad relacionada con distintos modos de crecimiento

El análisis presentado permite estudiar cómo influyen los distintos modos de crecimiento en la rugosidad de las láminas. Haciendo uso de las expresiones desarrolladas anteriormente, y de las derivadas de las fluctuaciones de los parámetros de forma, $\partial_t[\delta(u, t)]$, siendo u cualquiera de los parámetros a , φ , h , φ , b , o r , se pueden identificar tres regímenes en el crecimiento de las láminas.

V.4.1. Modo de crecimiento columnar

Se puede encontrar un régimen de crecimiento columnar si durante todo el crecimiento el tamaño vertical de los SMEs evoluciona con el espesor mucho más despacio que el tamaño de los CMZs, es decir si se cumple la condición, $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \gg \partial_t[\delta(h, t)]$, la cual implica que $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \gg \partial_t[\delta(b, t)]$. Esto significa que la influencia del tamaño vertical de las protrusiones superficiales en la evolución de la rugosidad es irrelevante en comparación con la influencia de las columnas. De esta forma la evolución de la rugosidad según la Ec. (V.25) está dada únicamente por el término asociado al crecimiento columnar, $w_f(t) \approx w_f(CMZ)(t)$. Este régimen corresponde a un crecimiento columnar como el propuesto para un caso de sombreado geométrico [Roland91]. Además, si los parámetros de forma implicados estén débilmente correlacionados, la evolución de la rugosidad se reduce a $w_f(t) \approx w_f(CMZ)(t) \approx \delta(\varphi, t)$, que corresponde a la Ec. (V.11), como se esperaría para un modelo de crecimiento de césped [Bales90], siendo la evolución de la rugosidad la que corresponde a la desviación típica de la altura de los elementos-columna. En la Fig. V.6 se muestra un esquema de este régimen columnar. Es evidente que se satisface la condición $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \gg \partial_t[\delta(h, t)]$ y también $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \gg \partial_t[\delta(b, t)]$.

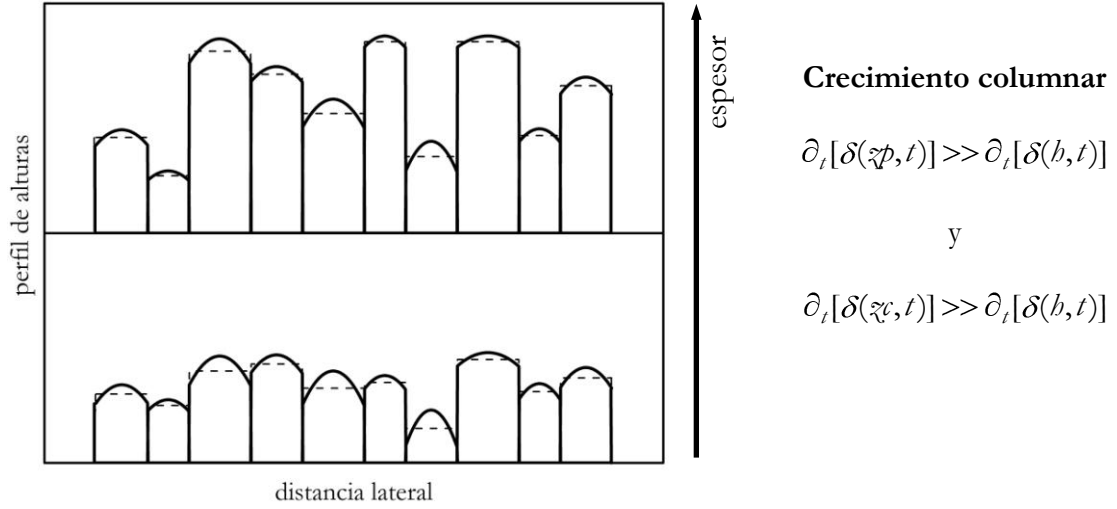


Figura V.6. Esquema de un modo de crecimiento columnar.

V.4.2. Modo de crecimiento de montículos

Un régimen de crecimiento de montículos se encuentra en el caso opuesto al del crecimiento columnar, es decir si durante todo el crecimiento el tamaño vertical de los SMEs evoluciona con el espesor mucho más deprisa que el tamaño de los CMZs, y se cumple la condición, $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \ll \partial_t[\delta(h, t)]$, lo cual implica que $\partial_t[\delta(\varphi, t)] \sim \partial_t[\delta(h, t)]$. En este caso la contribución del crecimiento columnar es despreciable frente a la contribución de los elementos minimalistas. Así la evolución de la rugosidad según la Ec. (V.25) está dada únicamente por el término asociado a los elementos minimalistas, $w_f(t) \approx w_f(SME)(t)$. En la Tabla V.2 se muestra el valor de $w_f^2(SME)$ para los PMZs, cSMZs, y CoMZs, además del valor obtenido para una correlación débil, $w_{f_{nc}}^2(SME)$. Las expresiones para los SMZs no están incluidas en la Tabla V.2 porque no se reducen a una combinación lineal sencilla, sin embargo el análisis de fluctuaciones es también válido para ellos.

Los modos de crecimiento de islas tridimensionales o *quantum dots* [Kolobov01, ShklyaeV01], o el crecimiento auto-organizado controlado por tensiones [Palasantzas01] son ejemplos relevantes de este régimen. Además, bajo una inversión de simetría $h \rightarrow -h$, el régimen asociado se puede atribuir a un modelo de erosión [Facsco99].

Tabla V.2. Expresión de la rugosidad, w_f^2 , y expresión simplificada de la rugosidad para correlación débil o no correlación, w_{fnc}^2 , en el caso de un modelo de montículos para PMZs, cSMZs y CoMZs.

Expresión de w_f^2 para un modelo de crecimiento de montículos		PMZ	cSMZ	CoMZ
$w_f^2 = \frac{1}{\langle r^2 \rangle} \left\{ B_1 \langle r^2 h^2 \rangle - B_2 \frac{\langle r^2 h \rangle^2}{\langle r^2 \rangle} \right\}$	B_1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$
	B_2	$\frac{1}{4}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{1}{9}$
$w_{fnc}^2 = C_1 \delta(h)^2 + C_2 \langle h \rangle^2$	C_1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{6}$
	C_2	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{18}$

En la Fig. V.7 se ha representado esquemáticamente este régimen de montículos en el que claramente se satisfacen las condiciones $\partial_t[\delta(\xi p, t)] \ll \partial_t[\delta(h, t)]$ y $\partial_t[\delta(\xi c, t)] \sim \partial_t[\delta(h, t)]$.

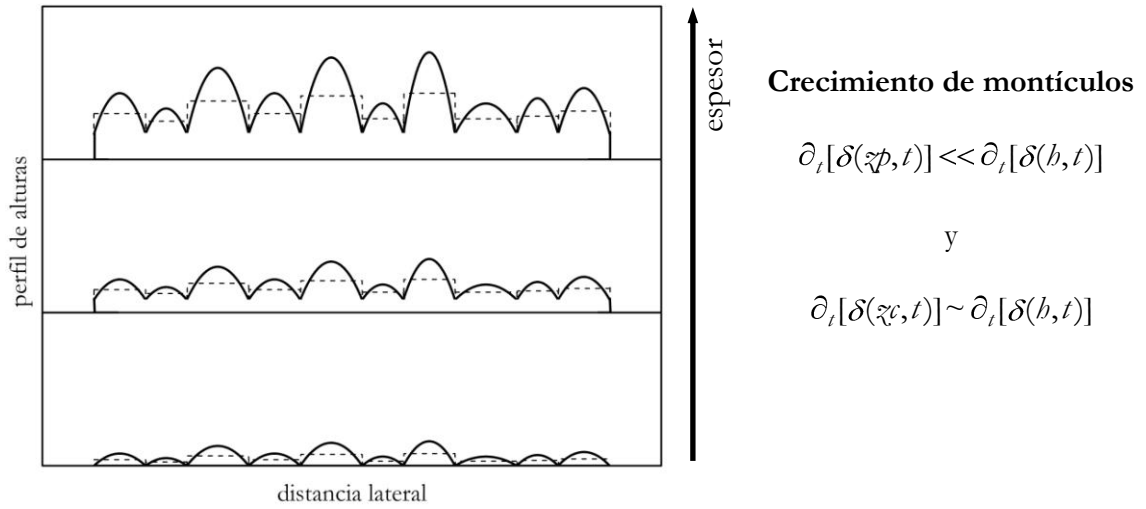


Figura V.7. Esquema de un modelo de crecimiento de montículos.

V.4.3. Modo mixto de crecimiento

Se puede hablar de un régimen mixto de crecimiento si ambas contribuciones a la rugosidad tienen un peso similar, es decir, si se verifica que $\partial_t[\delta(\xi p, t)] \sim \partial_t[\delta(h, t)]$ y que $\partial_t[\delta(\xi c, t)] \sim \partial_t[\delta(h, t)]$. En este régimen los términos que contribuyen a la evolución de la rugosidad, tanto los términos de las columnas como los de los elementos superficiales, son similares. Corresponde a un modelo de crecimiento columnar competitivo como el que

tiene lugar para las láminas delgadas policristalinas de Au(111) que se han estudiado [Sacedón05, Rodríguez-Cañas06], donde la contribución del fondo columnar a la rugosidad total es similar a la contribución de los elementos superficiales. En la Fig. V.3 se mostró que ambas contribuciones tienen un peso similar en la expresión de la rugosidad de la Ec. (V.25).

V.5. Conclusiones del capítulo

El Método de Descomposición Minimalista introducido en el capítulo IV ha permitido desarrollar una expresión analítica para la rugosidad en función de los parámetros de forma, obtenidos en una superficie compuesta de zonas meridianas paraboloïdales. La forma de esta expresión revela que la rugosidad se puede dividir en suma de dos contribuciones relacionadas con un soporte compuesto de zonas meridianas columnares cilíndricas y una estructura superior de zonas meridianas paraboloïdales.

La expresión de la rugosidad desarrollada se empleó para analizar el ancho de intercara o rugosidad de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). La expresión analítica permite conocer el comportamiento de estas láminas con el espesor a través de la dependencia de los parámetros de forma. En este caso la expresión muestra que el soporte columnar y la estructura superior paraboloïdal contribuyen con pesos similares a la rugosidad.

El Método de Descomposición Minimalista también se ha empleado para caracterizar distintas morfologías superficiales con zonas meridianas esferoïdales o cónicas, que aparecen en diferentes sistemas.

Las expresiones analíticas de la rugosidad desarrolladas para diferentes morfologías superficiales son formalmente similares, permitiendo deducir una expresión general para todas ellas. Esta expresión se compone de dos contribuciones que corresponden a un soporte columnar y una estructura superior de elementos minimalistas.

Según la relación entre los parámetros de forma incluidos en la rugosidad se pueden identificar tres modos de crecimiento: columnar, en el que la contribución columnar domina sobre la rugosidad; de montículos, en el que la contribución de los elementos minimalistas superficiales controlan la rugosidad; y un modo mixto, en el cual ambas contribuciones tienen pesos similares en la rugosidad del sistema.

V.6. Referencias

- [Bales90] G. S. Bales, R. Bruinsma, E. A. Eklund, R. P. U. Karunasiri, J. Rudnick, and A. Zangwill, “*Growth and Erosion of Thin Solid Films*”, Science 249, 264 (1990).
- [Ballestad01] A. Ballestad, B. J. Ruck, M. Adamcyk, T. Pinnington, and T. Tiedje, “*Evidence from the Surface Morphology for Nonlinear Growth of Epitaxial GaAs Films*”, Phys. Rev. Lett. 86, 2377 (2001).
- [Barabási95] A. –L. Barabási, and H. E. Stanley, “*Fractal Concepts in Surface Growth*”, New York, Cambridge University Press (1995).
- [Bergeron06] V. Bergeron, C. Berger, and M. D. Betterton, “*Controlled Irradiative Formation of Penitentes*”, Phys. Rev. Lett. 96, 098502 (2006).
- [Facsko99] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, “*Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering*”, Science 285, 1551 (1999).
- [Family85] F. Family, and T. Vicsek, “*Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model*”, J. Phys. A 18, L75 (1985).
- [Her98] T. –H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, S. Deliwala, and E. Mazur, “*Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses*”, Appl. Phys. Lett. 73, 1673 (1998).
- [Honda92] K. Honda, and H. Toyoshima, “*Morphological change of self-affine surfaces to paraboloids with cusps during growing processes*”, Phys. Rev. A 46, 4582 (1992).
- [Kardar86] M. Kardar, G. Parisi, and Y. –C. Zhang, “*Dynamic Scaling of Growing Interfaces*”, Phys. Rev. Lett. 56, 889 (1986).
- [Karmous06] A. Karmous, I. Berbezier, and A. Ronda, “*Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2* ”, Phys. Rev. B 73, 075323 (2006).
- [Khizar05] M. Khizar, Z. Y. Fan, K. H. Kim, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, “*Nitride deep-ultraviolet light-emitting diodes with microlens array*”, Appl. Phys. Lett. 86, 173504 (2005).
- [Kolobov01] A. V. Kolobov, A. A. Shklyaev, H. Oyanagi, P. Fons, S. Yamasaki, and M. Ichikawa, “*Local structure of Ge nanoislands on $Si(111)$ surfaces with a SiO_2 coverage*”, Appl. Phys. Lett. 78, 2563 (2001).
- [Li04] L. P. Li, Y. F. Lu, D. W. Doerr, D. R. Alexander, J. Shi, and J. C. Li, “*Fabrication of hemispherical cavity arrays on silicon substrates using laser-assisted nanoimprinting of self-assembled particles*”, Nanotechnology 15, 333 (2004).
- [Lo03] H. C. Lo, D. Das, J. S. Hwang, K. H. Chen, C. H. Hsu, C. F. Chen, and L. C. Chen, “ *SiC -capped nanotip arrays for field emission with ultralow turn-on field*”, Appl. Phys. Lett. 83, 1420 (2003).
- [Oder03] T. N. Oder, J. Shakyia, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, “*Nitride microlens arrays for blue and ultraviolet wavelength applications*”, Appl. Phys. Lett. 82, 3692 (2003).

- [Palasantzas01] G. Palasantzas, and J. Th. M. De Hosson, “*Linear growth of thin films under the influence of stress*”, Appl. Phys. Lett. 78, 3044 (2001).
- [Rodríguez-Cañas06] E. Rodríguez-Cañas, J. A. Aznárez, A. I. Oliva, and J. L. Sacedón, “*Relationship between the surface morphology and the height distribution curve in thermal evaporated Au thin films*”, Surf. Sci. 600, 3110 (2006).
- [Roland91] C. Roland, and H. Guo, “*Interface Growth with a Shadow Instability*”, Phys. Rev. Lett. 66, 2104 (1991).
- [Sacedón05] J. L. Sacedón, E. Rodríguez-Cañas, C. Munuera, A. I. Oliva, and J. A. Aznárez, “*Surface protrusion parameters in film columnar growth*”, Phys. Rev. B 72, 195413 (2005).
- [Shklyaev01] A. A. Shklyaev, and M. Ichikawa, “*Three-dimensional Si islands on Si(001) surfaces*”, Phys. Rev. B 65, 045307 (2001).
- [Xu05] X. Xu, J. T. Han, and K. Cho, “*Deposition of Amorphous Calcium Carbonate Hemispheres on Substrates*”, Langmuir 21, 4801 (2005).
- [Zorba06] V. Zorba, P. Tzanetakis, C. Fotakis, E. Spanakis, E. Stratakis, D. G. Papazoglou, and I. Zergioti, “*Silicon electron emitters fabricated by ultraviolet laser pulses*”, Appl. Phys. Lett. 88, 081103 (2006).

VI. Pendientes en el borde y modelos de crecimiento en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

En los capítulos anteriores se han obtenido parámetros de forma adecuados para describir tanto la morfología superficial como su evolución en láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). Entre estos parámetros destaca la pendiente en el borde de las protrusiones superficiales, la cual permanece constante durante la segunda etapa de crecimiento estudiada. Este parámetro puede aportar información valiosa para discutir si el modelo de pendiente seleccionada se puede aplicar a un crecimiento columnar policristalino. Dicho modelo está basado en la inhibición de la difusión superficial debido a barreras de escalón Ehrlich-Schwoebel (ES) [Ehrlich66, Schwoebel66], y ha sido propuesto para explicar el crecimiento de montículos fuera del equilibrio. La geometría esperada para las protrusiones superficiales se asemeja a la de un “pastel de bodas” [Kalf99], caracterizada por el apilamiento de fracciones de monocapa cuyo tamaño decrece con la altura de la protrusión formando una estructura de terrazas. En este sistema la pendiente en el borde es sensible a los mecanismos de difusión inter- e intra-terrazas.

El objetivo de este capítulo es demostrar que se puede relacionar de forma cualitativa y semi-cuantitativa el parámetro de pendiente en el borde de las protrusiones superficiales con valores de pendiente seleccionada que se han predicho recientemente.

VI.1. Distribución de anchos de terraza

Con el fin de estudiar determinados mecanismos de crecimiento que pueden tener lugar durante el crecimiento de las láminas es conveniente relacionar la pendiente en el borde de las protrusiones superficiales con la estructura nanoscópica de las mismas.

VI.1.1. Modelo de bolas fcc y perfil parabólico en láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

El modelo de bolas de una protrusión superficial con forma paraboloidal se realiza teniendo en cuenta un apilamiento fcc y una orientación normal a la superficie en la dirección $\langle 111 \rangle$. Los planos atómicos están separados verticalmente por la distancia interplanar, $\Delta b = a/\sqrt{3}$, donde a es el parámetro de red ($a = 0.408$ nm para el Au), y están limitados horizontalmente por las curvas de nivel del paraboloide.

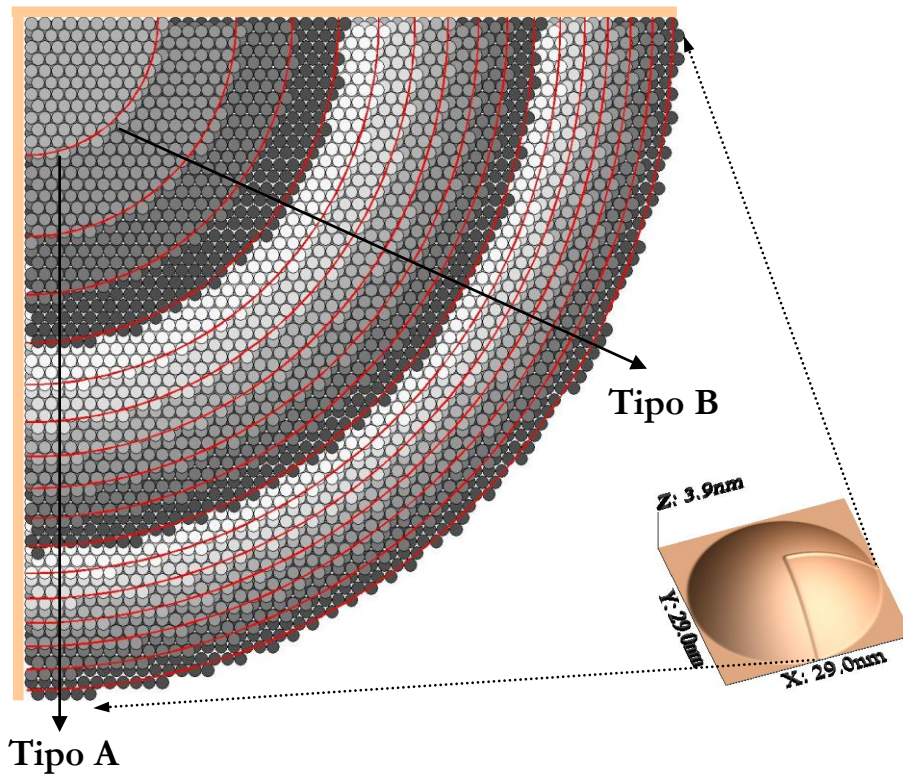


Figura VI.1. Modelo de bolas de un cuarto de paraboloide obtenido con los valores medios de los parámetros de forma de una lámina de $\text{Au}(100 \text{ nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$. El modelo sigue una estructura fcc con los parámetros de red del Au y con una orientación normal a la superficie en la dirección $\langle 111 \rangle$. Las curvas de nivel (líneas rojas) delimitan las terrazas y los escalones de cada capa atómica. Aparecen escalones tipo A, que corresponden a nano-facetas $\{100\}$, escalones tipo B, que corresponden a nano-facetas $\{111\}$, y escalones tipo AB, que corresponden a una mezcla entre escalones tipo A y B.

En la Fig. VI.1 se representa un cuarto de un paraboloide promedio obtenido a partir de los valores medios de los parámetros de forma de una lámina de 100 nm de espesor. Las curvas de nivel (líneas rojas) delimitan cada una de las terrazas. A lo largo de cada una de estas líneas de nivel se encuentran distintos tipos de escalones: (i) escalones tipo A, que corresponden a nano-facetitas en un plano $\{100\}$, Fig. VI.2; (ii) escalones tipo B, que corresponden a nano-facetitas en un plano $\{111\}$, Fig. VI.2; y (iii) escalones intermedios, que de aquí en adelante se denotan como escalones tipo AB, y que son una mezcla entre escalones tipo A y tipo B.

El ancho de cada terraza, L , es función del número de filas, nr , de sitios de adsorción fcc, paralelas a los escalones que delimitan la terraza, como se muestra en la Fig. VI.2. El ancho de cada terraza viene dado por $L^\alpha(nr) = a\sqrt{3/8}(nr + \delta^\alpha)$, donde $\delta^\alpha = 2/3$ para escalones tipo $\alpha = A$, o $\delta^\alpha = 1/3$ para escalones tipo $\alpha = B$. Se puede definir $\eta = a\sqrt{3/8}$ y escribir el ancho de terraza en unidades de η , como $L^\alpha(nr) = \eta(nr + \delta^\alpha)$. Para los dos tipos de escalón, la altura de cada escalón corresponde a la distancia interplanar Δh . Las pendientes, m^α , se relacionan con el ancho de terraza mediante la expresión, $m^\alpha = \Delta h / L^\alpha$, dando lugar a,

$$m^\alpha = \frac{\sqrt{8}}{3(nr + \delta^\alpha)}, \quad \text{y} \quad nr = \frac{\sqrt{8}}{3m^\alpha} - \delta^\alpha. \quad (\text{VI.1})$$

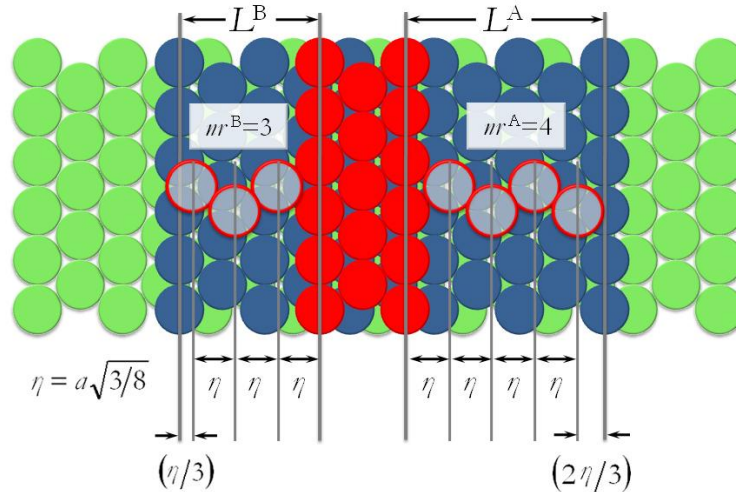


Figura VI.2. Modelo de bolas fcc (111) en el que se muestran escalones tipo A, que corresponden a nano-facetitas $\{100\}$, y tipo B, que corresponden a nano-facetitas $\{111\}$. Los colores verde, azul y rojo representan un apilamiento ABC. El significado geométrico del ancho de terraza, L , está representado en la figura en función del número de sitios de adsorción, nr .

De aquí en adelante, tanto en este capítulo como en el siguiente, se utiliza el valor de L directamente en unidades de nr , y se usarán los términos: flanco A (B), para referirse a una zona compuesta por escalones tipo A (B) y, perfil A (B), para referirse al perfil de un flanco A (B).

Para los PMZs es posible relacionar el radio de una terraza, $g^\alpha(nr)$, con el número de sitios nr de la misma a partir de la pendiente, $s = m = 2br$, de donde se obtiene,

$$g^\alpha(nr) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3b(nr + \delta^\alpha)}}. \quad (\text{VI.2})$$

En la Fig. VI.3 se ha representado un perfil parabólico de escalones tipo B en el que se incluye el significado geométrico de $g^\alpha(nr)$ para distintos valores de nr y para el caso particular de $nr_0 = 1$.

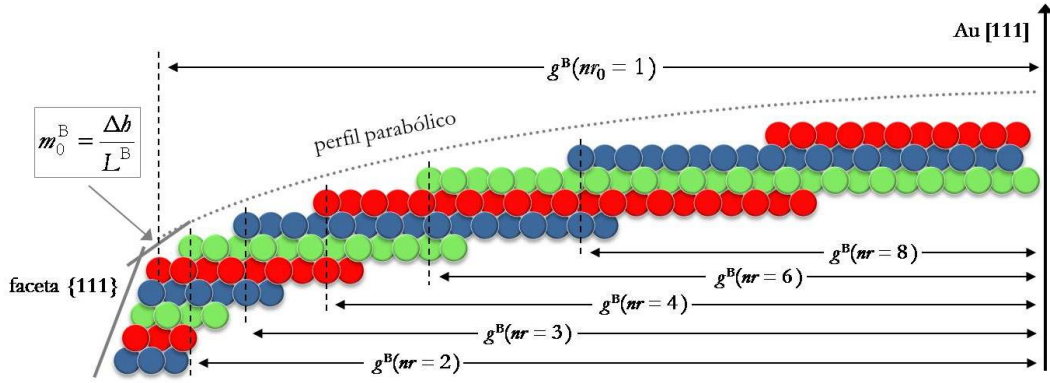


Figura VI.3. Perfil parabólico de escalones tipo B representado por un modelo de bolas fcc (111) en el que se muestra el significado geométrico de la pendiente, m_0^B , y el radio de cada terraza, $g^\alpha(nr)$, para distintos valores de nr . Los colores verde, rojo y azul representan un apilamiento ABC.

Debido a que en las medidas experimentales no es posible distinguir entre escalones tipo A y B se ha tenido en cuenta un promedio entre ambos tipos de escalón $\delta^\alpha = 1/2$ para convertir los datos experimentales de pendiente en el borde a ancho de terraza. Los valores medios de la pendiente en el borde obtenidos en la segunda etapa de crecimiento para las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$, $s_m^* \approx 0.40$, y $s_m \approx 0.45$, corresponden a un ancho de terraza comprendido entre 1 y 2 sitios de adsorción.

VI.1.2. Histograma del número de sitios en láminas de Au/SiO_x/Si(100)

A modo de ejemplo se han representado en la Fig. VI.4 los histogramas de número de sitios de adsorción, $H(nr)$, para los espesores de (a) 60 y (b) 100 nm. El resto de histogramas para otros espesores tiene un aspecto similar a estos.

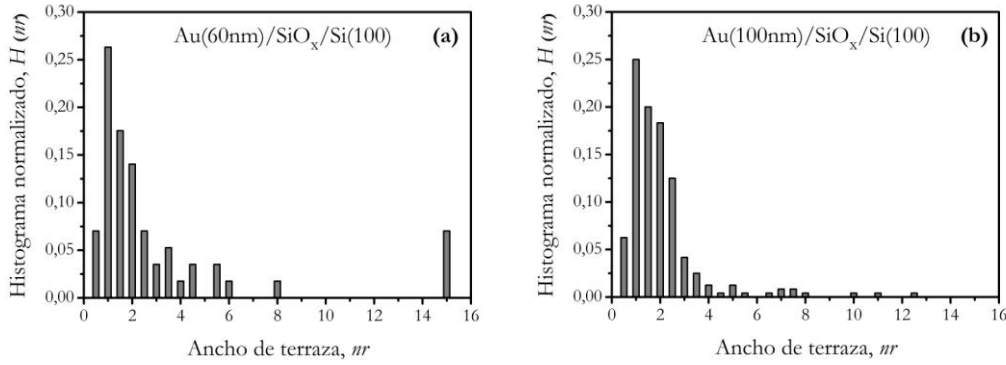


Figura VI.4. Histogramas de número de sitios de adsorción, $H(nr)$, obtenidos de las láminas de Au(*espesor*)/SiO_x/Si(100), donde *espesor* es (a) 60 nm, y (b) 100 nm.

Como ya se ha comentado, el no poder distinguir entre escalones tipo A y B en los datos experimentales hace necesario introducir un valor escalón promedio AB. Esto implica que se pueda cometer un error de $\pm 1/6$ en la clasificación de cada uno de los valores de nr en el histograma.

VI.2. Modelos de crecimiento

La interpretación de la evolución del frente de crecimiento en las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) requiere un modelo capaz de describir tanto la morfología superficial como la microestructura de las estas láminas. En particular el modelo debe explicar los escalados de los parámetros estadísticos y las curvas de distribución de alturas y de anchos de terraza. Las predicciones que existen para los escalados del tamaño lateral y del ancho de intercara deben coincidir con los valores experimentales medidos directamente u obtenidos como función de parámetros minimalistas. La relación entre los escalados de estos parámetros tiene que explicar el comportamiento de la curva de distribución y el colapso de ésta. Además existen estudios recientes para el crecimiento de montículos que predicen valores de la pendiente seleccionada que se pueden comparar con los valores experimentales de pendientes en el borde. La curva de distribución de pendientes deberá interpretarse de acuerdo con un modelo de protrusiones superficiales que intersecan unas con otras. En resumen, el modelo debe explicar (i) el escalado del tamaño lateral y de la

rugosidad con el espesor, que presenta un exponente en torno a $1/3$; así como (ii) el valor constante de la pendiente en el borde; y (iii) ser coherente con la curva de distribución de pendientes en el borde.

VI.2.1. Pendiente seleccionada en modelos de crecimiento de montículos

El estudio de los procesos de crecimiento ha dado lugar a una gran variedad de morfologías superficiales. Incluso en la situación más simple posible, como un crecimiento homoepitaxial mediante epitaxia por haces moleculares (MBE: *molecular beam epitaxy*), se encuentran escenarios que varían desde un crecimiento estable capa a capa hasta un crecimiento metaestable tridimensional (3D). Este último modelo de crecimiento en 3D, que da lugar a la formación de montículos o pirámides, fue inicialmente predicho por J. Villain [Villain91]. Desde entonces, crecimientos en 3D se han observado en un amplio abanico de sistemas experimentales tales como: (i) crecimientos homoepitaxiales de GaAs(001) [Smith93, Orme94, Johnson94], de Cu(100) [Ernst94, Zuo97], de Ge(001) [Van Nostrand95], de Fe(001) [Stroscio95], de Rh/Rh(111)/mica [Tsui96], de Ag(100) [Caspersen02], o (ii) crecimiento heteroepitaxial de Fe/MgO(001) [Thürmer95]. Estos sistemas presentan ciertas características comunes: (i) el crecimiento en 3D es un crecimiento fuera del equilibrio, (ii) durante este crecimiento los parámetros superficiales aumentan de tamaño lateralmente siguiendo una ley de potencia con el espesor, y (iii) después de una etapa de transición, la pendiente de estas protrusiones se mantiene prácticamente constante. El valor de esta pendiente depende de los parámetros de cada sistema y de las condiciones de crecimiento.

Estos hechos se pueden explicar cualitativamente considerando una asimetría en el transporte de masa entre capas y en la misma capa debido a que la difusión atómica en una superficie vecinal está sometida a unas barreras de energía potencial adicionales cuando estos átomos se aproximan a un escalón inferior, como se muestra en la Fig. VI.5. Esta barrera de escalón, conocida normalmente como barrera de difusión [Villain91] o barrera Ehrlich-Schwoebel (ES) [Ehrlich66, Schwobbel66], está relacionada con la pérdida en el número de coordinación de un átomo en la vecindad de un escalón.

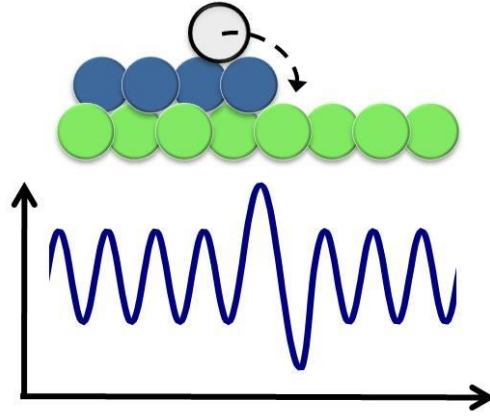


Figura VI.5. Esquema de la energía potencial de una barrera de difusión o barrera Ehrlich-Schwöbel (ES) debida a la pérdida de coordinación de un átomo en el borde de un escalón.

Estas barreras inhiben parcial o totalmente la difusión atómica a terrazas más bajas dando lugar a una incorporación preferente de átomos en el escalón superior. Esto provoca una corriente de difusión ascendente, J_{up} , que, en primera aproximación, es proporcional al ancho de la terraza y de forma general es función de ésta, $J_{up}(nr)$. Una de las posibles consecuencias de esta asimetría es la desestabilización de una superficie singular durante el crecimiento. Es fácil hacerse una idea de que, después de la formación de islas en la superficie, los átomos que se depositan encima de las islas, y ven su descenso limitado, forman nuevas islas encima de las primeras. A diferencia de los resultados experimentales que muestran una pendiente seleccionada en estas estructuras, este simple modelo conduce *a priori* a estructuras en 3D cuyas pendientes crecen con el espesor debido a una corriente ascendente J_{up} .

Para tener una pendiente seleccionada es necesario tener en cuenta otros procesos que den lugar a corrientes ascendentes o descendentes cuyo efecto neto compense el de las corrientes ascendentes producidas por las barreras ES. Así pues, el balance entre mecanismos que suavizan los rasgos superficiales (corrientes descendentes, J_{down}) y otros que los hacen crecer en 3D (corrientes ascendentes, J_{up}) puede producir una situación en la que la corriente neta se anule llegando así a un estado metaestable en el que se obtiene una pendiente seleccionada o terraza seleccionada, nr_0 , dada por $J_{up}(nr_0) + J_{down}(nr_0) = 0$. Algunos de estos mecanismos son, por ejemplo: (i) el concepto teórico de *downward funnelling* [Evans90, 91], que incluye un movimiento descendente de los átomos hasta posiciones de adsorción estables en el borde del escalón inferior; (ii) la movilidad transitoria [Evans90], en la que la energía cinética ganada al depositar cada átomo no se disipa inmediatamente sino que estos átomos “calientes” pueden moverse momentáneamente por la superficie. En el caso de crecimiento homoepitaxial de metales esta transferencia de energía con el sustrato es

eficiente y el efecto se ve mermado; (iii) el proceso de *knockout* [Gilmore91, Zhang91, Vvedensky93], en el que un átomo recién depositado reemplaza a otro que está situado en un escalón; (iv) el proceso de intercambio [Kellogg90], en el que un átomo que difunde por la superficie reemplaza a un átomo situado en un escalón. Estos dos últimos procesos pueden producir corrientes descendentes; (v) el proceso de *steering* [van Dijken99, Montalenti01, Wormeester02, Yu04], en el que la trayectoria de un átomo se ve alterada por la atracción de los bordes de escalón antes de incidir en la superficie. Todos estos mecanismos están representados esquemáticamente en la Fig. VI.6.

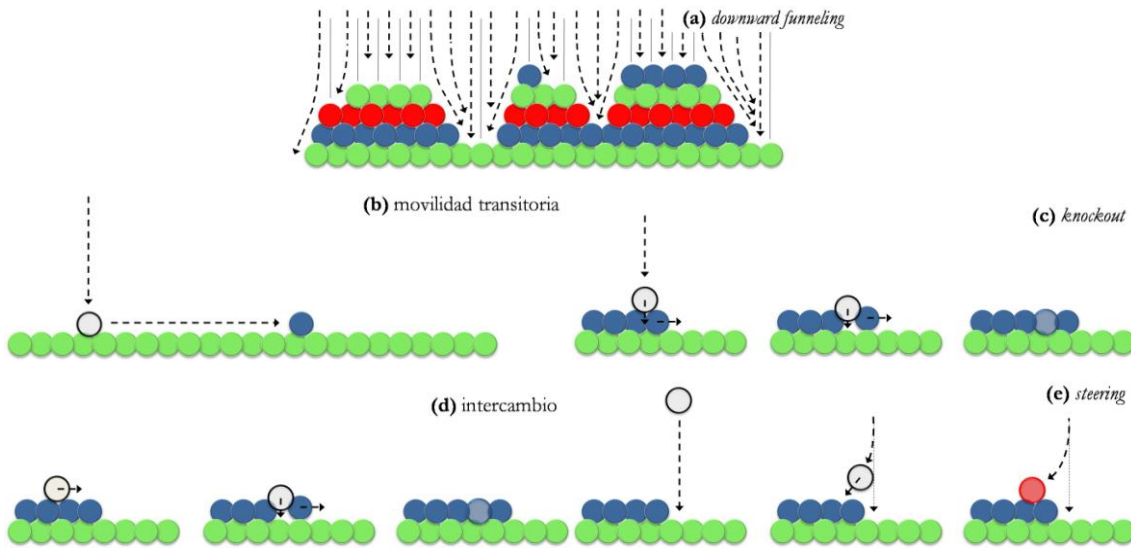


Figura VI.6. Esquema de algunos mecanismos que influyen en el movimiento de los átomos ya sea durante la incidencia: (a) *downward funneling*, (b) movilidad transitoria, (c) *knockout*, y (e) *steering*, o durante la difusión: (d) intercambio.

Debido a que el intercambio actúa sobre átomos difundidos sobre una terraza que llegan al escalón inferior, éste mecanismo se puede incorporar al mecanismo de transmisión a través de una barrera ES dando lugar al concepto de barrera efectiva de transmisión ES que se representa en el capítulo VII mediante q .

Esta competencia entre mecanismos fue propuesta inicialmente por J. Krug, M. Plischke, y M. Siegert [Krug93]. Seguidamente, a partir del trabajo realizado por M. D. Johnson *et al.* [Johnson94], M. Siegert y M. Plischke [Siegert94] desarrollaron una teoría de pendiente seleccionada que posteriormente fue estudiada mediante simulaciones numéricas [Siegert96]. Los autores propusieron una ecuación de Langevin sencilla capaz de describir el crecimiento de estructuras con forma piramidal y una pendiente seleccionada. La pendiente seleccionada, m_0 , se definió como aquella pendiente para la cual la corriente neta se anula, $J(m_0) = 0$, con la condición necesaria para obtener una solución estable, $J'(m_0) < 0$. Algunas simulaciones SOS también revelan este tipo de comportamiento para la pendiente, por

ejemplo: P. Šmilauer y D. D. Vvedensky [Šmilauer95] añadieron la movilidad transitoria al modelo y obtuvieron que, bajo ciertas condiciones, las pendientes de los montículos permanecen aproximadamente constantes; J. G. Amar y F. Family [Amar96] obtuvieron este comportamiento introduciendo mecanismos de *downward funnelling* en las simulaciones para compensar las corrientes ascendentes. También P. Politi y J. Villain [Politi96] encontraron este tipo de comportamiento en un modelo continuo y casi determinista excepto por la nucleación de nuevas terrazas.

Recientemente, J. Yu y J. G. Amar [Yu04] publicaron expresiones generales para la corriente superficial y la pendiente seleccionada de montículos, obtenidas a partir de un estudio de dinámica molecular sobre superficies (111). La semejanza entre las pendientes obtenidas experimentalmente en los bordes de las protrusiones superficiales de láminas de Au/SiO_x/Si(100) y los valores de pendiente seleccionada predichos se discute a continuación.

VI.2.2. Modelo de crecimiento con procesos de *knockout* y *steering* desarrollado por J. Yu y J. G. Amar

Este modelo está compuesto principalmente por tres ingredientes: (i) la existencia de altas barreras efectivas ES que inhiben el transporte de átomos entre capas sucesivas, (ii) el proceso de *knockout* en los escalones, relacionado con la llegada de átomos al borde del escalón superior, y (iii) el efecto de *steering* producido por la atracción de corto alcance de los escalones sobre los átomos que van a incidir en la superficie.

Las corrientes superficiales ascendentes y la pendiente seleccionada sólo dependen en este modelo de un parámetro, P_{av} . Este parámetro es la probabilidad neta ascendente y viene definido como la probabilidad promedio de un átomo que llega a las proximidades de un escalón inferior de permanecer en esa misma terraza,

$$P_{av} = (P_{up} + P'_{up}) / 2. \quad (VI.3)$$

En esta ecuación P_{up} es la probabilidad ascendente de *steering*, es decir la probabilidad de que la trayectoria de un átomo que incidiría directamente en la terraza inferior experimente una desviación hacia la terraza superior como consecuencia del efecto de *steering* inducido por el escalón. Y, P'_{up} es la probabilidad ascendente de *knockout*, es decir, la probabilidad de que un átomo que incide en el lado superior de un escalón permanezca en la terraza superior en vez de reemplazar a un átomo del escalón inferior. Estos mecanismos se han representado anteriormente en la Fig. VI.6.

Los autores obtuvieron probabilidades ascendentes de *knockout* y *steering* para los escalones tipo A y B en el crecimiento homoepitaxial de (i) Cu(111) con el sustrato mantenido a una temperatura de 300 K, y (ii) Ag(111) con el sustrato a 200 K, es decir, para valores altos de las barreras ES. Los datos publicados para las probabilidades P_{up} y P'_{up} están resumidos en la Tabla VI.1 junto con las probabilidades promedio P_{av} . También se incluyen las probabilidades P_{av}^* calculadas en ausencia del proceso de *steering*, es decir con $P_{up} = 0$. Como se discutió anteriormente, la pendiente seleccionada, m_0 , se eligió de manera que la corriente superficial sea $J(m_0) = 0$ [Yu04, Siegert94]. En el modelo de J. Yu y J. G. Amar, la pendiente seleccionada, m_0^α , está relacionada con la probabilidad neta ascendente a través de la ecuación,

$$m_0^\alpha = \frac{\sqrt{2}}{6(1 - P_{av}^\alpha)}. \quad (VI.4)$$

donde α indica el tipo de escalón, A o B. A partir de esta expresión se puede hallar el número de sitios de adsorción fcc seleccionados, nr_0^α , según la ecuación,

$$nr_0^\alpha = 4(1 - P_{av}^\alpha) - \delta^\alpha. \quad (VI.5)$$

Estos autores no han publicado datos para el crecimiento homoepitaxial de Au(111) de forma que los datos de la Tabla VI.1 para el Au(111) son valores estimados a partir de los valores de transmisión publicados por R. Ferrando y G. Tréglia [Ferrando96]. La probabilidad $P'_{up}(\text{Au})$ se estimó a partir de los cálculos que hicieron de los parámetros tipo Arrhenius de la reflexión y del intercambio para un átomo que llega al escalón superior de una terraza mediante difusión superficial (que no es exactamente un proceso de *knockout*). Estos parámetros corresponden a una barrera de salto de 0.3 eV. Este valor indica que el número de descensos por salto a través de una barrera ES es menor de un 5% del número de descensos por intercambio. Dichos parámetros se emplearon para estimar a temperatura ambiente la probabilidad de que un átomo que incide en el lado superior cercano al escalón permanezca en esta terraza en vez de que se produzca un proceso de *knockout*. Así se han aproximado los coeficientes de *knockout* por impacto directo o cercano al escalón por los de intercambio de átomos difundidos. La probabilidad $P_{up}(\text{Au})$ que recoge el efecto de *steering* se ha promediado a partir de los valores de la Ag(111) y del Cu(111), es decir $P_{up}(\text{Au}) = (P_{up}(\text{Cu}) + P_{up}(\text{Ag})) / 2$. En la Tabla VI.1 se muestran todos los valores estimados para el Au(111). En ausencia de *steering* los valores son $P_{av}^{*A}(\text{Au}) = 0.36$ y $P_{av}^{*B}(\text{Au}) = 0.25$.

Estos valores son menores que los que calcularon J. Yu y J. G. Amar para el Cu y la Ag sin *steering*: $P_{av}^{*A}(\text{Cu}) = 0.49$, $P_{av}^{*B}(\text{Cu}) = 0.27$, $P_{av}^{*A}(\text{Ag}) = 0.48$, y $P_{av}^{*B}(\text{Ag}) = 0.35$. Las probabilidades netas ascendentes estimadas para el crecimiento epitaxial de Au(111) son $P_{av}^A(\text{Au}) = 0.57$ y $P_{av}^B(\text{Au}) = 0.43$. Estos valores, que son ligeramente menores que los que publicaron J. Yu y J. G. Amar para Cu y Ag, deben ser considerados como una aproximación a los valores reales.

Tabla VI.1. Parámetros usados en el modelo de crecimiento con *knockout* y *steering* propuesto por J Yu y J. G. Amar: Probabilidades ascendentes de *knockout* y *steering*, P'_{up} y P_{up} , respectivamente, probabilidad neta ascendente, P_{av} , pendiente seleccionada, m_0 , y número de sitios de adsorción fcc seleccionados, nr_0 . El asterisco indica la ausencia del proceso de *steering*, es decir $P_{up} = 0$.

Sistema metálico	Cu(111)		Ag(111)		Au(111)	
Tipo de escalón	A	B	A	B	A	B
P'_{up}	0.98 ^a	0.54 ^a	0.97 ^a	0.71 ^a	0.73 ^b	0.51 ^b
P_{up}	0.40 ^a	0.38 ^a	0.45 ^a	0.35 ^a	0.42	0.36
P_{av}	0.69 ^a	0.46 ^a	0.71 ^a	0.53 ^a	0.57	0.43
m_0	0.76 ^a	0.43 ^a	0.81 ^a	0.50 ^a	0.55	0.41
nr_0	0.57	1.82	0.49	1.54	1.05	1.94
P_{av}^*	0.49	0.27	0.48	0.35	0.36	0.25
m_0^*	0.46	0.32	0.45	0.36	0.37	0.31
nr_0^*	1.37	2.58	1.41	2.26	1.89	2.66

^a Datos obtenidos del modelo de J. Yu y J. G. Amar de la referencia [Yu04]

^b Datos estimados a partir del trabajo de R. Ferrando y G. Tréglia [Ferrando96]

El número de sitios de adsorción seleccionado obtenido con y sin proceso de *steering* para los tres sistemas metálicos también está incluido en la Tabla VI.1. Las diferencias ($nr_0^* - nr_0$) calculadas para estos sistemas son muy parecidas. Haciendo un promedio de estas diferencias se obtiene el valor 0.85 para escalones tipo A y 0.73 para escalones tipo B. Como los valores obtenidos para el Au a partir de los cálculos de R. Ferrando y G. Tréglia [Ferrando96] son justificadamente menores que los de Cu y Ag calculados por J. Yu y J. G. Amar [Yu04], y suponiendo que no existe una diferencia notable entre los valores $P_{av}^\alpha(\text{Au})$ y los valores $P_{av}^\alpha(\text{Cu})$ y $P_{av}^\alpha(\text{Ag})$, podemos usar para el Au los

promedios de los valores de estos metales, $P_{av}^{\alpha}(\text{Au}) = (P_{av}^{\alpha}(\text{Cu}) + P_{av}^{\alpha}(\text{Ag})) / 2$, resultando $P_{av}^A(\text{Au}) = 0.7$ y $P_{av}^B(\text{Au}) = 0.49$.

(a) Comparación con los histogramas $H(nr)$

Las pendientes seleccionadas, o el número de sitios seleccionado, se pueden considerar como valores límite que se alcanzan durante el crecimiento y deberían observarse fácilmente en las láminas de Au/SiO_x/Si(100) de mayor espesor. En la Fig. VI.7 se han representado los histogramas normalizados $H(nr)$ para láminas de Au(*espesor*)/SiO_x/Si(100) siendo *espesor* (a)-(e) 60, (b)-(f) 100, (c)-(g) 200 y (d)-(h) 600 nm. En la columna de la izquierda se comparan los histogramas experimentales con los valores de pendiente seleccionada para flancos A y B obtenidos a partir de los parámetros $P_{av}^{\alpha}(\text{Au})$ y $P_{av}^{*\alpha}(\text{Au})$ deducidos de los resultados de R. Ferrando y G. Tréglia [Ferrando96], con y sin *steering* (líneas verticales rojas y azules, respectivamente). En la columna de la derecha se comparan estos histogramas con los valores obtenidos a partir de los valores promedio de J. Yu y J. G. Amar [Yu04]. En la columna de la izquierda las líneas corresponden a los valores $nr_0^A = 1.05$, $nr_0^B = 1.94$, $nr_0^{*A} = 1.89$, y $nr_0^{*B} = 2.66$, mientras que en la columna de la derecha corresponden a los valores $nr_0^A = 0.53$, $nr_0^B = 1.71$, $nr_0^{*A} = 1.37$, y $nr_0^{*B} = 2.42$.

En los histogramas representados en la Fig. VI.7 se puede observar que el máximo de los histogramas está situado entre los valores predichos para escalones tipo A y B para el promedio de Cu y Ag cuando el efecto del *steering* está incluido mientras que en ausencia de *steering* el máximo no está incluido entre estos valores. En el caso del Au el máximo no está incluido entre los valores predichos. El hecho de que ninguno de los valores coincida con el máximo no implica una discrepancia numérica si tenemos en cuenta que en la obtención de la curva de pendientes no se ha podido distinguir entre los flancos A y B y que el valor máximo del histograma experimental está próximo al valor medio de ambos flancos.

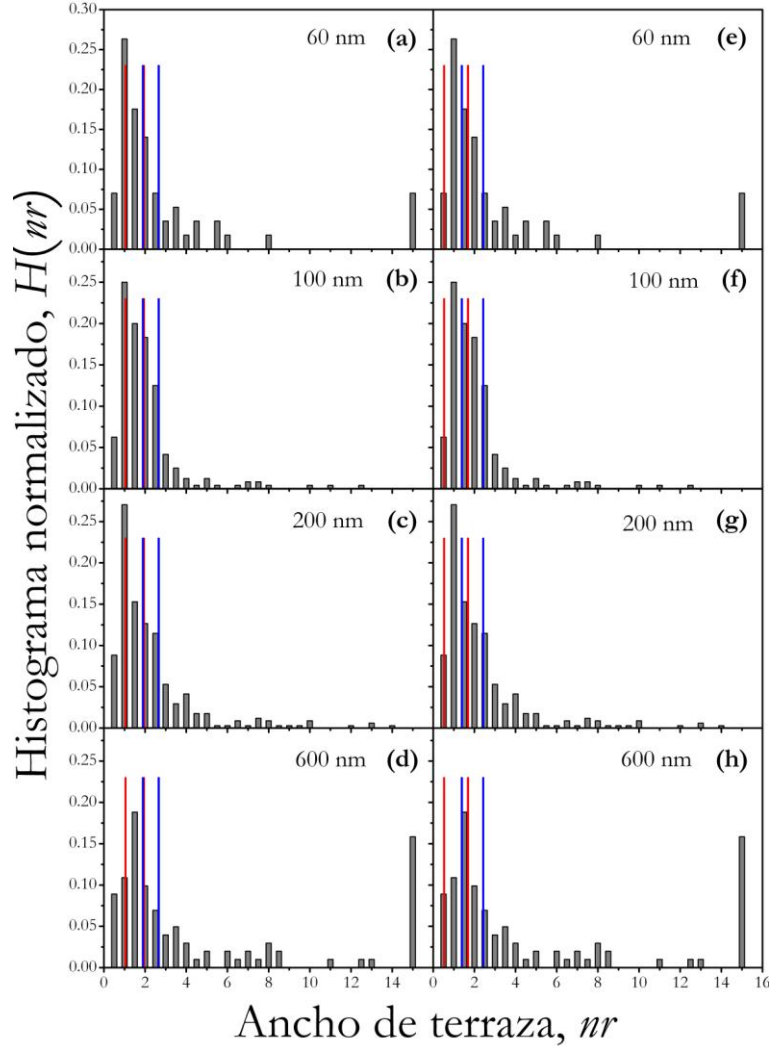


Figura VI.7. Histogramas normalizados, $H(nr)$, para láminas de $Au(\text{espesor})/SiO_x/Si(100)$ siendo *espesor* (a)-(e) 60, (b)-(f) 100, (c)-(g) 200 y (d)-(h) 600 nm. Para los escalones tipo A y B está dibujados los valores de nr_0 para el caso de *knockout* y *steering* como líneas rojas mientras que los valores de nr_0^* en ausencia de *steering* están dibujados como líneas azules. En la primera columna los valores corresponden al Au según la Tabla V.1, mientras que en la segunda columna los valores corresponden a un promedio entre los valores de Cu y Ag.

VI.2.3. Aleatoriedad y crecimiento en perfiles parabólicos en láminas de $Au/SiO_x/Si(100)$

Resulta interesante analizar cuáles son los fenómenos cinéticos que permiten que la forma parabólica de los perfiles de altura se mantenga con la pendiente seleccionada al mismo tiempo que se produce un crecimiento competitivo. Con este fin, se ha implementado un algoritmo en (1+1) dimensiones haciendo uso de diferentes mecanismos atómicos.

En el caso de que la longitud de difusión, λ_d , sea mayor que el ancho típico de una terraza, L , es decir, $\lambda_d \gg L$, conocido como régimen *step-flow*, la nucleación secundaria en

las terrazas es despreciable y todos los átomos finalizan su movimiento cuando alcanzan el escalón de alguna terraza. Este régimen está justificado cuando el flujo incidente es pequeño o hay una difusión rápida de átomos. En principio, la incorporación de átomos a un escalón de terraza puede ocurrir desde la terraza inferior o la superior. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, esta simetría está rota comúnmente por las barreras ES que inhiben el movimiento hacia abajo de átomos de la terraza superior. En el modelo de J. Yu y J. G. Amar [Yu04] se consideran barreras ES altas de forma que, si la influencia de los escalones no se tiene en cuenta, todos los átomos finalizan su movimiento en el escalón de la terraza superior y, esto implica que la corriente total de átomos que llegan a este escalón superior es proporcional al ancho de una terraza promedio. Por lo tanto, la corriente atómica, J_s , en el escalón i está dada por,

$$J_{s_i} = F(nr_i + 1/2), \quad (VI.6)$$

donde F es el flujo atómico en monocapas (ML) por unidad de tiempo y el valor medio $\delta^\alpha = 1/2$ se usa para cualquier tipo de escalón. En la parte más baja del PMZ, como se puede ver en la Fig. VI.3, el ancho de terraza es pequeño en comparación con el radio de la terraza y la Ec. (VI.6) es correcta. Sin embargo, en la parte alta del paraboloide esto no se cumple y además los escalones están muy curvados, por lo que la Ec. (VI.6) se modificó para incluir dos correcciones geométricas,

$$J_{s_i} = F(nr_i + 1/2) + f_1(nr_i) + f_2(nr_i), \quad (VI.7)$$

siendo $f_1(nr_i)$ una función que tiene en cuenta los átomos que llegan cerca de los escalones y que están sujetos a los procesos de *knockout* y *steering*, y $f_2(nr_i)$ una función que incluye el efecto de todos los átomos que llegan a posiciones que no están cercanas al escalón. Ambas funciones son,

$$f_1(nr_i) = -4F\eta^2 \frac{b}{\Delta b} P_{av}(nr_i + 1/2)^2, \quad (VI.8a)$$

y

$$f_2(nr_i) = -F\eta^3 \frac{b}{\Delta b} (nr_i + 1/2)(nr_i - 2 + 1/2)^2, \quad (VI.8b)$$

lo que da lugar a una expresión para la corriente,

$$J_{s_i} = F(nr_i + 1/2) \left\{ 1 - 4\eta^2 \frac{b}{\Delta b} P_{av}(nr_i + 1/2) - \eta^3 \frac{b}{\Delta b} (nr_i - 2 + 1/2)^2 \right\}. \quad (VI.9)$$

En el caso de anchos de terraza con $nr_i < 1$, que es un valor límite medio deducido de la Tabla VI.1, nr_i se iguala a 1 y la corriente es por lo tanto $J_{s_i} = 1.5F$. Esta expresión es útil

para simular que la pendiente máxima del PMZ sea la de un posible perfil lineal estacionario.

A través de la ecuación iterativa,

$$nr_i(t + \Delta t) = nr_i + (Js_{i-1} - Js_i)\Delta t, \quad (VI.10)$$

y del incremento de los radios de la terraza i (radio del escalón superior menos el del escalón inferior), ΔR_i ,

$$\Delta R_i = \eta Js_i F \Delta t, \quad (VI.11)$$

es posible determinar nr y la corriente para la i -ésima terraza después de simular un crecimiento de $F\Delta t$ monocapas.

Una vez iniciada la simulación, se generan nuevas terrazas en la parte más alta del PMZ a medida que los escalones avanzan, es decir, si la posición del escalón más alto alcanza la posición del escalón inferior. Se realizaron diferentes simulaciones en perfiles parabólicos que corresponden a los perfiles medios de las diferentes láminas delgadas de Au. En la Fig. VI.8 se han representado los perfiles parabólicos medios de láminas delgadas de 100 y 600 nm de espesor (cuadros llenos), con $b = 0.016 \text{ nm}^{-1}$ y $b = 0.008 \text{ nm}^{-1}$, respectivamente. Las abscisas apuntan a la posición de los escalones y la diferencia entre las ordenadas de dos puntos adyacentes es la altura de cada terraza Δh . El punto más alto del perfil es el escalón de la terraza superior, y el nivel 0 corresponde a la terraza más pequeña del perfil. La parte más baja del perfil está limitada por unas pocas terrazas con anchos ligeramente inferiores a $nr_i = 1$.

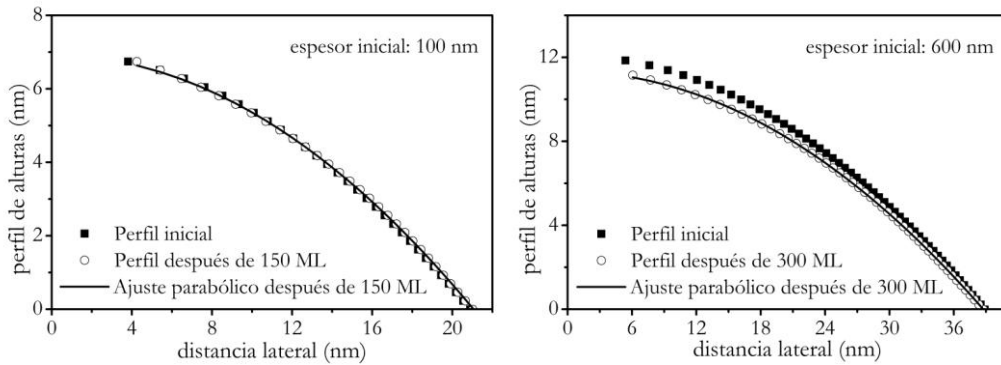


Figura VI.8. Simulaciones de crecimiento de (a) 150 ML ($\approx 35 \text{ nm}$) (\circ) sobre un perfil medio parabólico de una lámina de $Au(100 \text{ nm})/SiO_x/Si(100)$ (\blacksquare), y de (b) 300 ML ($\approx 70 \text{ nm}$) (\circ) sobre el perfil medio parabólico de una lámina de $Au(600 \text{ nm})/SiO_x/Si(100)$ (\blacksquare). En ambos perfiles simulados se ha restado el espesor correspondiente y se ha ajustado con parábolas (líneas continuas).

Concretamente, en la Fig. VI.8 se muestran diferentes simulaciones de crecimiento (círculos vacíos), en las que (a) 150 ML ($\approx 35 \text{ nm}$) se han depositado sobre una lámina de $Au(100 \text{ nm})/SiO_x/Si(100)$, y (b) 300 ML ($\approx 70 \text{ nm}$) sobre una lámina de $Au(600 \text{ nm})/SiO_x/Si(100)$.

nm)/SiO_x/Si(100). Ambos crecimientos corresponden a unas 10 veces el tamaño medio vertical, h_m , de las PMZs observadas experimentalmente. El valor de P_{av} empleado en la simulación es de 0.62, que es un valor promedio de aquellos predichos por la teoría para A, B, y AB, en el caso del promedio entre Cu y Ag. Una vez que la simulación se ha realizado, el espesor es restado con el fin de comparar con el perfil inicial. El perfil final se ajusta perfectamente a una parábola como se observa en la Fig. VI.8, los valores de b decrecen ligeramente en (a) de $1.60 \cdot 10^{-2}$ a $1.56 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, y en (b) de $8.0 \cdot 10^{-3}$ a $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

La Fig. VI.8 muestra que la parábola no es un perfil estacionario perfecto. Las partes rectas de los perfiles, que corresponden a valores negativos de z , se extienden por debajo del perfil de la protrusión superficial contigua y no se incluyen en la Fig. VI.8. Esto significa que no es posible el desarrollo de estos perfiles rectos en la superficie de la lámina usando este modelo sencillo. Al no observarse un crecimiento lateral significativo es necesario incluir mecanismos adicionales para explicar los procesos de crecimiento competitivo por encima, *overgrowing*, o por debajo, *undergrowing*, de los perfiles iniciales.

En la Fig. VI.9(a) se muestra una simulación de crecimiento de 2124 ML (≈ 500 nm) depositadas (círculos vacíos) encima del perfil medio de una lámina delgada de Au(100 nm)/SiO_x/Si(100) (cuadrados llenos). Los valores negativos de z están incluidos con el fin de mostrar la tendencia del perfil hacia una línea casi recta. En un modelo en (1+1) dimensiones estas partes rectas se pueden desarrollar en la superficie si los procesos de *overgrowing* y *undergrowing* cambian los puntos de contacto de las protrusiones superficiales adyacentes. Los perfiles simulados tienen una altura máxima de alrededor de 12 nm que es característica de una lámina delgada de Au(600 nm)/SiO_x/Si(100). Después de sustraer el espesor, el perfil se ajusta muy bien con un perfil parabólico (línea continua) dando un parámetro $b = 1.46 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$. Los histogramas de sitios del perfil simulado y del ajuste parabólico se muestran en la Fig. VI.9(b). El histograma del perfil parabólico es más ancho para tamaños de terraza más pequeños, sin embargo la posición del máximo, que corresponde al ancho de terraza seleccionado, está bien definida y coincide en ambos histogramas. Por tanto, incluso si una cierta cantidad de segmentos rectos emerge en los flancos de los PMZs, el valor de la pendiente seleccionada aún se puede obtener de los histogramas de sitios de las parábolas ajustadas.

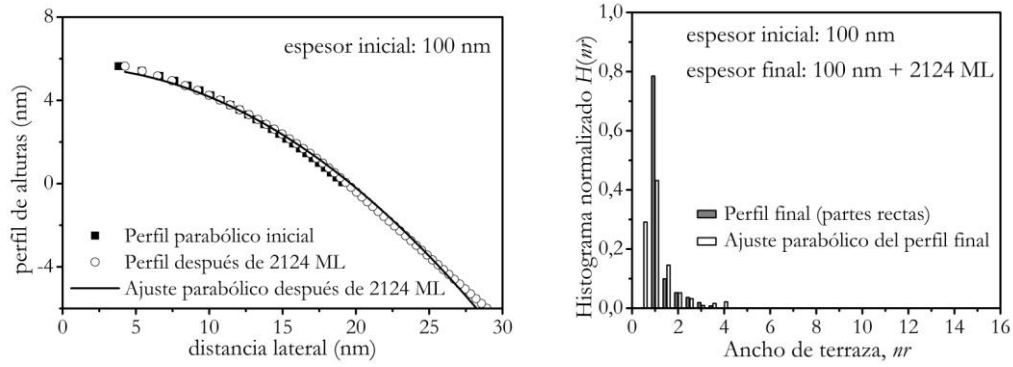


Figura VI.9. (a) Simulación de crecimiento de 2124 ML (≈ 500 nm) (\circ) depositadas sobre el perfil parabólico promedio de una lámina de $Au(100\text{ nm})/SiO_x/Si(100)$ (\blacksquare). Se pueden observar segmentos rectos. Al perfil simulado se le sustrae el espesor y se ajusta con una parábola (línea continua). (b) Histograma normalizado de sitios de adsorción fcc, $H(nr)$, para el perfil simulado y el ajuste parabólico de (a). La posición del máximo coincide en ambos histogramas.

En una aproximación en (1+1) dimensiones la fluctuación de los parámetros que controlan el frente de crecimiento es la causa del *overgrowing* y *undergrowing* entre las protrusiones superficiales. Varias de estas fluctuaciones son, por ejemplo, la incoherencia en tiempo y posición del flujo atómico, que se incluye normalmente en simulaciones *solid-on-solid* (SOS), o la fluctuación en tiempo o tamaño de la terraza más alta generada, o la fluctuación del valor de la pendiente máxima en el borde de una protrusión superficial. Estas dos últimas aproximaciones se incluyeron en el modelo implementado en (1+1) dimensiones. Se encontró que la fluctuación en la generación de la terraza más alta es un proceso más relevante en los procesos de *overgrowing* y *undergrowing* y mantiene el concepto de pendiente seleccionada. Para estudiar este fenómeno se introdujo cierta cantidad de ruido en la generación de esta terraza de forma que el radio de la terraza toma un valor aleatorio dentro del conjunto de tres valores: $nr_{top}-1$, nr_{top} y $nr_{top}+1$, donde nr_{top} es el ancho de la terraza más alta. Los efectos de este ruido se aprecian claramente en los perfiles de la Fig. VI.10. Esta simulación se llevó a cabo depositando 300 ML (≈ 70 nm) sobre el perfil parabólico promedio de una lámina de $Au(600\text{ nm})/SiO_x/Si(100)$ (cuadrados llenos). Aparecen tres perfiles simulados típicos (círculos, cuadrados, y rombos vacíos) junto con sus correspondientes ajustes parabólicos (líneas continuas). Se puede ver cualitativamente que el *overgrowing* de parábolas, debido a las fluctuaciones en la generación de la última terraza, es posible sin cambiar la forma paraboloidal de las protrusiones superficiales.

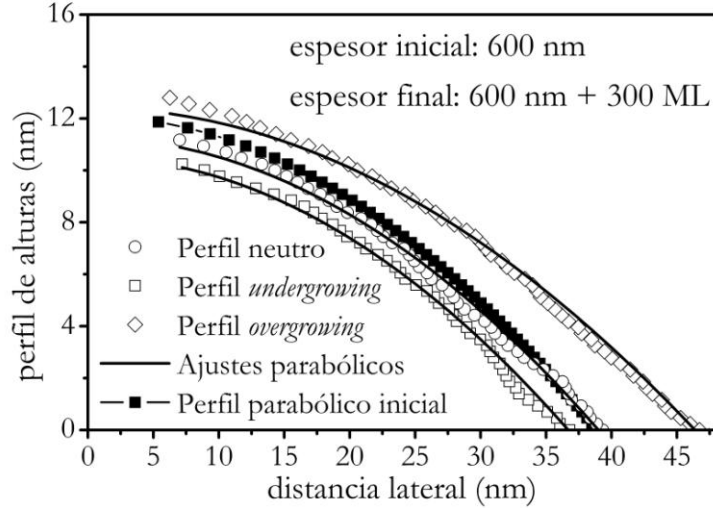


Figura VI.10. Simulación de crecimiento de 300 ML (≈ 500 nm) depositadas sobre el perfil parabólico medio de una lámina de $\text{Au}(600 \text{ nm})/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ (■). Perfiles típicos obtenidos incluyendo ruido a la hora de generar la terraza más alta: (○) perfil neutro, (□) perfil *undergrowing*, y (◇) perfil *overgrowing*. Todos los perfiles simulados se restaron y ajustaron con parábolas (líneas continuas).

Los perfiles de altura obtenidos de las imágenes de SPM no presentan aparentemente segmentos rectos aunque estas simulaciones predicen su existencia. Esto es debido a que el tamaño de muchas de las imágenes de SPM es de 256 puntos, como se mencionó en el capítulo II, lo que indica que la separación entre puntos adyacentes es de ~ 3.1 nm para láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ con espesores mayores de 200 nm. Esta resolución se empleó para abarcar un número de protrusiones superficiales suficientemente grande y obtener una buena estadística. Sin embargo usando esta resolución los segmentos rectos que no sean suficientemente largos no se resolverán en las imágenes. En cualquier caso, el ajuste mediante parábolas, que puede incluir estos segmentos rectos, no cambia de manera significativa la posición del máximo de los histogramas de sitios.

VI.2.4. Pendiente seleccionada, coeficientes de escalado y modelos de crecimiento en láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$

Los modelos de crecimiento aplicables a los resultados experimentales de las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ deben predecir exponentes de escalado cercanos a $1/3$ y pendientes seleccionadas próximas a los valores medidos. A continuación se describen brevemente algunos de estos modelos cuyas previsiones encajan con los resultados experimentales de este trabajo.

J. G. Amar y F. Family [Amar96] desarrollaron simulaciones SOS en una red fcc con barreras ES mayores de 0.6 eV y sin *transient kinetics* (equivalente a la ausencia de *knockout*) y

sin *steering*, lo que corresponde a un $P_{av} = 0.25$. La ausencia de estos efectos hace esperar que el número de sitios seleccionado en las simulaciones sea algo más alto que si estos efectos se incluyeran. Por lo tanto dicho valor debe resultar más alto que el de la posición del máximo en el histograma experimental. En esta simulación se obtuvieron exponentes de escalado para rugosidad y tamaño lateral en torno a 0.32, así como pendientes seleccionadas de valor $m_0 = 0.27$. Este valor equivale a un número de sitios seleccionado de $nr_0 = 2.1$, el cual no se aleja mucho de los valores experimentales de los máximos de los histogramas de sitios, ver Fig. VI.7. En un trabajo posterior, J. G. Amar [Amar99] empleó el mismo método de simulación y obtuvo exponentes de $n = 1/3$ para el tamaño lateral de montículos hexagonales en el caso de difusión rápida por escalones y esquinas. Estos valores están de acuerdo con los valores de escalado de los distintos parámetros presentados excepto el de la rugosidad que es ligeramente mayor, $\beta = 0.38 \pm 0.04$.

S. Schinzer, S. Köler y G. Reents [Schinzer00] obtuvieron exponentes de escalado cercanos a $1/3$ y una pendiente seleccionada que corresponde a un ancho de terraza de $nr_0 = 2.1$ en una red cuadrada con valores de barrera ES moderados.

El acuerdo obtenido en la interpretación de las curvas de distribución de ancho de terraza demuestra que el crecimiento de protrusiones superficiales a RT se puede interpretar con un modelo de crecimiento fuera del equilibrio controlado principalmente por barreras ES de valores altos en el que se incluyen los mecanismos de *steering* y *knockout* [Yu04].

Esta interpretación parece contraria a un modelo cerca del equilibrio que esté controlado por un potencial superficial de difusión para los átomos que se separan de un escalón, mecanismo descrito por W. W. Mullins [Mullins59] en 1959 y conocido como *detachment*. En su teoría [Mullins57] los perfiles de los granos tienen forma isótropa. Sin embargo, en estas láminas delgadas la presencia de un número importante de esquinas, o *kinks*, y otras inhomogeneidades del perfil como secciones con *bunching* en los bordes de alta pendiente, no pueden ser excluidas. Esto da lugar a que un mecanismo de *detachment* pueda estar presente en las láminas de Au/SiO_x/Si(100). Si se asume que el sistema de corrientes de terraza es capaz de mantener una pendiente en los bordes constante, entonces es posible discutir el escalado de un sistema sometido a este mecanismo de *detachment* bajo la condición de una pendiente media constante adaptando el formalismo desarrollado por A. Mazar *et al.* [Mazar88]. Este formalismo unidimensional, bajo la condición de una pendiente en los bordes constante, produce exponentes de escalado de $1/3$ para el tamaño

lateral para un sistema columnar en el que las terminaciones de las columnas tienen forma esférica. El escalado está respaldado por simulaciones de crecimiento bidimensionales.

Un mecanismo de *detachment* que afecte a algunos átomos que llegan a bordes de pendientes altas da lugar al mismo comportamiento de escalado que las simulaciones basadas en barreras ES altas y en el concepto de pendiente seleccionada. Por lo tanto, la existencia de un mecanismo parcial de *detachment* en las láminas de Au/SiO_x/Si(100) no se puede excluir.

VI.3. Conclusiones del capítulo

El método de descomposición minimalista (MDM) permite obtener parámetros de forma estadísticos que son muy útiles a la hora de interpretar el crecimiento de las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). En especial, el valor medio del parámetro de pendiente en el borde s^* que se mantiene constante, indicando que las pendientes en el borde controlan el crecimiento. Esta apreciación general es compartida por los modelos de crecimiento de montículos con pendiente seleccionada.

El método también permite obtener los histogramas experimentales de ancho de terraza. El valor máximo de estos histogramas se puede relacionar con los valores de ancho de terraza seleccionados predichos por la teoría.

El frente de crecimiento evoluciona siguiendo formas parabólicas. Los perfiles parabólicos de las protrusiones superficiales no son perfectamente estacionarios sino que evolucionan ligeramente hacia nuevos perfiles parabólicos. El crecimiento competitivo mediante *overgrowing* y *undergrowing* es consecuencia de introducir elementos aleatorios en el sistema. Los exponentes de escalado obtenidos concuerdan muy bien con aquellos predichos en simulaciones SOS en las que el valor del número de sitios de adsorción seleccionados también es similar, y las diferencias en este valor son explicables.

La existencia de un mecanismo parcial de *detachment* bajo la imposición de un valor medio constante de pendiente en los bordes no puede ser completamente excluida.

Las láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) están compuestas por áreas policristalinas y áreas con carácter monocristalino. El crecimiento de estas láminas sobre ambos componentes se puede interpretar por medio de un modelo fuera del equilibrio controlado principalmente por barreras ES altas y procesos de *knockout* y *steering*.

VI.4. Referencias

- [Amar96] J. G. Amar, and F. Family, “Effects of crystalline microstructure on epitaxial growth”, Phys. Rev. B 54, 14742 (1996).
- [Amar99] J. G. Amar, “Mechanisms of mound coarsening in unstable epitaxial growth”, Phys. Rev. B 60, R11 317 (1999).
- [Caspersen02] K. J. Caspersen, A. R. Layson, C. R. Stoldt, V. Fournée, P. A. Thiel, and J. W. Evans, “Development and ordering of mounds during metal(100) homoepitaxy”, Phys. Rev. B 65, 193407 (2002).
- [Ehrlich66] G. Ehrlich, and F. G. Hudda, “Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten”, J. Chem. Phys. 44, 1039 (1966).
- [Ernst94] H. -J. Ernst, F. Fabre, R. Folkers, and J. Lapujoulade, “Observation of a Growth Instability during Low Temperature Molecular Beam Epitaxy”, Phys. Rev. Lett. 72, 112 (1994).
- [Evans90] J. W. Evans, D. E. Sanders, P. A. Thiel, and A. E. DePristo, “Low-temperature epitaxial growth of thin metal films”, Phys. Rev. B 41, 5410 (1990).
- [Evans91] J. W. Evans, “Factors mediating smoothness in epitaxial thin-film growth”, Phys. Rev. B 43, 3897 (1991).
- [Ferrando96] R. Ferrando, and G. Tréglia, “High-Temperature Study of the Schwoebel Effect in $Au(111)$ ”, Phys. Rev. Lett. 76, 2109 (1996).
- [Gilmore91] C. M. Gilmore, and J. A. Sprague, “Molecular-dynamics simulation of the energetic deposition of Ag thin films”, Phys. Rev. B 44, 8950 (1991).
- [Johnson94] M. D. Johnson, C. Orme, A. W. Hunt, D. Graff, J. Sudijono, L. M. Sander, and B. G. Orr, “Stable and Unstable Growth in Molecular Beam Epitaxy”, Phys. Rev. Lett. 72, 116 (1994).
- [Kalf99] M. Kalf, P. Šmilauer, G. Comsa, and T. Michely, “No coarsening in $Pt(111)$ homoepitaxy”, Surf. Sci. 426, L447 (1999).
- [Kellogg90] G. L. Kellogg, and P. J. Feibelman, “Surface Self-Diffusion on $Pt(001)$ by an Atomic Exchange Mechanism”, Phys. Rev. Lett. 64, 3143 (1990).
- [Krug93] J. Krug, M. Plischke, and M. Siegert, “Surface Diffusion Currents and the Universality Classes of Growth”, Phys. Rev. Lett. 70, 3271 (1993).
- [Mazor88] A. Mazor, D. J. Srolovitz, P. S. Hagan, and B. G. Bukiet, “Columnar Growth in Thin Films”, Phys. Rev. Lett. 60, 424 (1988).
- [Montalenti01] F. Montalenti, and A. F. Voter, “Normal-incidence steering effect in crystal growth: Ag/Ag(100)”, Phys. Rev. B 64, 081401 (R) (2001).
- [Mullins57] W. W. Mullins, “Theory of Thermal Grooving”, J. Appl. Phys. 28, 333 (1957).
- [Mullins59] W. W. Mullins, “Flattening of a Nearly Plane Solid Surface due to Capillarity”, J. Appl. Phys. 30, 77 (1959).

- [Orme94] C. Orme, M. D. Johnson, J. L. Sudijono, K. T. Leung, and B. G. Orr, “*Large scale surface structure formed during GaAs (001) homoepitaxy*”, Appl. Phys. Lett. 64, 860 (1994).
- [Politi96] P. Politi and J. Villain, “*Ehrlich-Schwoebel instability in molecular-beam epitaxy: A minimal model*”, Phys. Rev. B 54, 5114 (1996).
- [Schinzer00] S. Schinzer, S. Köhler, and G. Reents, “*Ehrlich-Schwoebel barrier controlled slope selection in epitaxial growth*”, Eur. Phys. J. B 15, 161 (2000).
- [Schwoebel66] R. L. Schwoebel, and E. J. Shipsey, “*Step Motion on Crystal Surfaces*”, J. Appl. Phys. 37, 3682 (1966).
- [Siegert94] M. Siegert, and M. Plischke, “*Slope Selection and Coarsening in Molecular Beam Epitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 73, 1517 (1994).
- [Siegert96] M. Siegert, and M. Plischke, “*Formation of pyramids and mounds in molecular beam epitaxy*”, Phys. Rev. E 53, 307 (1996).
- [Šmilauer95] P. Šmilauer, and D. D. Vvedensky, “*Coarsening and slope evolution during unstable epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 52, 14263 (1995).
- [Smith93] G. W. Smith, A. J. Pidduck, C. R. Whitehouse, J. L. Glasper, and J. Spowart, “*Real-time laser-light scattering studies of surface topography development during GaAs MBE growth*”, J. Cryst. Growth. 127, 966 (1993).
- [Stroscio95] J. A. Stroscio, D. T. Pierce, M. D. Stiles, and A. Zangwill, “*Coarsening of Unstable Surface Features during Fe(001) Homoepitaxy*”, Phys. Rev. Lett. 75, 4246 (1995).
- [Thürmer95] K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, and K. H. Rieder, “*Dynamic Evolution of Pyramid Structures during Growth of Epitaxial Fe(001) Films*”, Phys. Rev. Lett. 75, 1767 (1995).
- [Tsui96] F. Tsui, J. Wellman, C. Uher, and R. Clarke, “*Morphology Transition and Layer-by-Layer Growth of Rb(111)*”, Phys. Rev. Lett. 76, 3164 (1996).
- [Van Dijken99] S. van Dijken, L. C. Jorritsma, and B. Poelsema, “*Steering-Enhanced Roughening during Metal Deposition at Grazing Incidence*”, Phys. Rev. Lett. 82, 4038 (1999).
- [Van Nostrand95] J. E. Van Nostrand, S. J. Chey, M. –A. Hasan, D. G. Cahill, and J. E. Greene, “*Surface Morphology during Multilayer Epitaxial Growth of Ge(001)*”, Phys. Rev. Lett. 74, 1127 (1995).
- [Villain91] J. Villain, “*Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption*”, J. Phys. I (France) 1, 19 (1991).
- [Vvedensky93] D. D. Vvedensky, A. Zangwill, C. N. Luse, and M. R. Wilby, “*Stochastic equations of motion for epitaxial growth*”, Phys. Rev. E. 48, 852 (1993).
- [Wormeester02] H. Wormeester, and B. Poelsema, “*Flux heterogeneity through incidence angle and particle energy in steering-enhanced growth*”, Phys. Rev. B 66, 165406 (2002).
- [Yu04] J. Yu, and J. G. Amar, “*Short-range attraction, surface currents, and mound formation in metal (111) epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 69, 045426 (2004).
- [Zhang91] Z. Zhang, and H. Metiu, “*The microscopic mechanisms of dimmer opening in the early stages of Si deposition on Si(100)-(2×1)*”, Surf. Sci. 245, 353 (1991).
- [Zuo97] J. –K. Zuo, and J. F. Wendelken, “*Evolution of Mound Morphology in Reversible Homoepitaxy on Cu(100)*”, Phys. Rev. Lett. 78, 2791 (1997).

VII. Crecimiento columnar monocristalino y policristalino en láminas delgadas de Au.

Los métodos presentados en los capítulos anteriores se han empleado para lograr una interpretación semicuantitativa de la morfología superficial en láminas policristalinas de Au/SiO_x/Si(100). En este capítulo se presentan esos y nuevos métodos para comparar el crecimiento de esas láminas con el crecimiento de láminas monocristalinas de Au.

La caracterización en detalle de la morfología superficial, gracias al desarrollo del método de descomposición minimalista (MDM), y una comprensión de los mecanismos atómicos que tienen lugar durante la formación de las láminas, son las herramientas que permiten una comparación analítica y también proponer un modelo unificado de crecimiento para ambos sistemas.

En el capítulo III se presentaron resultados del crecimiento de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100) en los que se observan dos tipos de áreas en las láminas: una de ellas con carácter policristalino formada por pequeños cristales, y otra formada por placas extensas monocristalinas. Ambas zonas parecen estar controladas por los mismos fenómenos superficiales y, por lo tanto, un modelo de crecimiento de montículos es un buen candidato a la hora de interpretar la formación de estas láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). Como se introdujo en el capítulo VI, uno de estos modelos, desarrollado por J. Yu y J. G. Amar [Yu04], se ha empleado para interpretar las curvas de número de sitios en el borde de las protrusiones superficiales en el crecimiento de láminas delgadas de Au/SiO_x/Si(100). Basándose en la semejanza de los valores encontrados esta interpretación se realizó a través

de los histogramas de sitios que se expresaron como una combinación lineal rígida de histogramas de sitios de cada uno de los tipos de flanco A, B o AB, donde el flanco AB es un flanco intermedio. Los resultados indicaron que se trataba de un crecimiento controlado por pendientes seleccionadas. En este capítulo se incluye una interpretación más flexible de los histogramas de sitios sin ninguna hipótesis previa sobre los valores de las pendientes seleccionadas y el peso estadístico de cada tipo de flanco usando una nueva función para el histograma de sitios desarrollada para este propósito. La comparación con los histogramas de sitios experimentales permite la elaboración de un modelo de crecimiento unificado con resultados cuantitativos satisfactorios a la hora de interpretar el crecimiento de láminas de Au en sistemas monocristalinos y policristalinos.

VII.1. Láminas delgadas de Au/Au(111)/mica

Se crecieron algunas láminas de Au sobre sustratos monocristalinos para estudiar el origen de los montículos. Los crecimientos de láminas de Au sobre sustratos monocristalinos se realizaron sobre sustratos metálicos de Au previamente depositado sobre mica, como se mencionó en el capítulo II, siguiendo los pasos:

(i) Crecimiento del sustrato monocristalino (Au(111)/mica): Una primera capa de Au de 200 nm de espesor se depositó a 673 K con una velocidad de crecimiento de 1 nm/s sobre la mica recién exfoliada al aire. Esta capa está formada por un mosaico de granos monocristalinos extensos (ESCPs: *extended single-crystal plates*), de unos 400 nm de largo, que cubren áreas macroscópicas de la muestra. Los análisis de difracción de rayos x revelan que estas ESCPs están altamente texturadas con una dirección $\langle 111 \rangle$ perpendicular al plano del sustrato y con una doble orientación azimutal, al igual que se ha observado en estudios previos de Au sobre mica [Allpress67, Poppa71].

(ii) Crecimiento de la lámina de Au sobre el sustrato monocristalino (Au/Au(111)/mica). Sobre el sustrato monocristalino de Au(111)/mica se depositaron un conjunto de láminas de Au variando la temperatura de crecimiento y el espesor de las mismas. Durante este crecimiento homoepitaxial, el rango de temperatura estuvo entre RT y 673 K, y el de espesores entre ≈ 10 nm y 200 nm, con una velocidad de crecimiento de 1 nm/s. Para láminas de Au(200nm)/Au(111)/mica los parámetros estadísticos observados alcanzan valores próximos a los de las láminas policristalinas de igual espesor, véase la Fig. VII.6. Estos espesores corresponden a la segunda etapa de crecimiento de las láminas policristalinas.

VII.1.1. Estructura en volumen y estructura cristalina de las láminas de Au/Au(111)/mica

La estructura en volumen y estructura cristalina de estas láminas se ha estudiado mediante XRD y SEM. La microestructura de las láminas de Au/Au(111)/mica depende fuertemente de mecanismos de crecimiento activados con la temperatura. En las imágenes de SEM de sección transversal de fractura de las láminas se observa una discontinuidad en el crecimiento: (i) en el sustrato monocristalino de Au(111)/mica se observa un estiramiento y adelgazamiento de la lámina típico de una fractura sobre una lámina de Au monocristalina [Matsukawa03]; y (ii) en las láminas de Au(200 nm)/Au(111)/mica, se observa una estructura columnar para temperaturas por debajo de unos 373-473 K y una estructura de placas para temperaturas superiores.

La Fig. VII.1 muestra dos de estas secciones transversales para láminas de (a) Au(200 nm + RT)/Au(111)/mica y (b) Au(200 nm + 373K)/Au(111)/mica. El sustrato de Au(111)/mica presenta la típica fractura monocristalina mientras que el depósito de Au tiene una estructura columnar bien definida a lo largo de todo el espesor de la lámina.

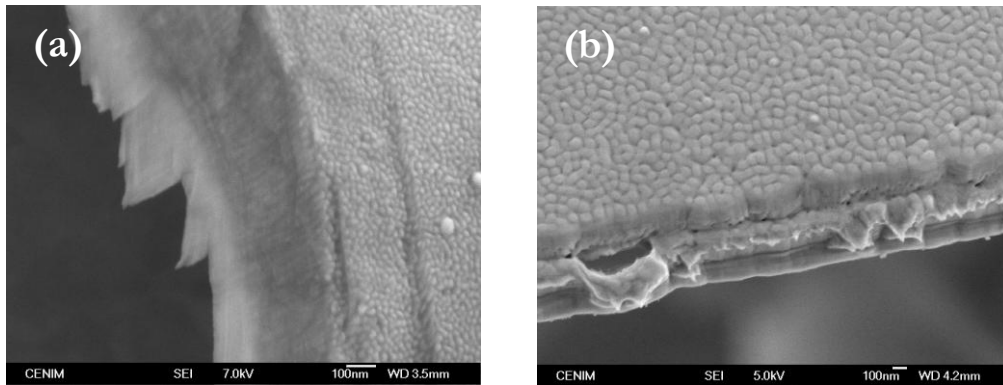


Figura VII.1. Imágenes de SEM de secciones transversales en fracturas de láminas de (a) Au(200 nm+RT)/Au(111)/mica y (b) Au(200 nm+373K)/Au(111)/mica. Se observa una microestructura columnar en la capa superior mientras que en la inferior aparece una fractura típica de un monocristal. La escala de las imágenes es de 100 nm.

En la Fig. VII.2(a) se muestra un barrido azimutal de rayos x realizado en torno al pico Au(420) a 39.2° fuera de la normal. Este pico tiene una simetría de sexto orden, sin embargo, debido a las dos posibles orientaciones de las ESCPs, rotadas 30° entre sí [Allpress67, Poppa71], en el barrido aparece una simetría de duodécimo orden. Una de las familias de picos, denotadas por picos *a* en la Fig. VII.2(a), corresponde a la orientación O₁: Au(111)[1-10] || mica(001)[010], mientras que la otra familia, denotada por picos *b*, corresponde a la orientación O₂: Au(111)[1-10] || mica(001)[100].

Analizando en detalle alguna de las imágenes superficiales de estas láminas se puede observar que la orientación de los granos que aparecen en la superficie está relacionada con alguna de estas dos orientaciones. La Fig. VII.2(b) es una imagen de SEM de una lámina de Au(200 nm+373K)/Au(111)/mica en la que se han dibujado ambas familias de orientaciones O_1 (azul) y O_2 (rojo), así como distintas áreas en las que se pueden encontrar granos con dichas orientaciones.

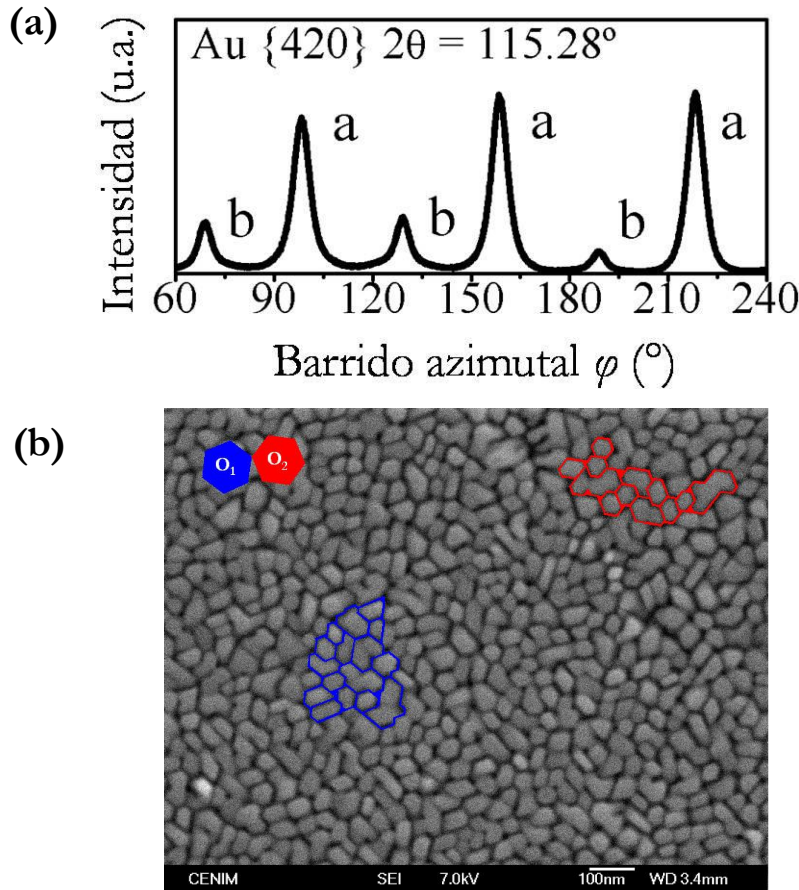


Figura VII.2. (a) Barrido azimuthal de rayos x en torno al pico Au(420) a 39.2° fuera de la normal de una lámina de Au(200 nm+373K)/Au(111)/mica. Aparecen las orientaciones O_1 : Au(111)[1-10] || mica(001)[010] (azul); y O_2 : Au(111)[1-10] || mica(001)[100] (rojo). (b) Imagen de SEM de la misma lámina mostrando algunos granos bien definidos que siguen ambas orientaciones marcadas en azul, O_1 , y rojo, O_2 . La escala es de 100 nm.

VII.1.2. Morfología superficial

La morfología superficial de estas láminas se estudió mediante SEM, STM y AFM. En la Fig. VII.3 se presentan una serie de imágenes de SEM de láminas de Au de 200 nm de espesor crecidas a distintas temperaturas, (b) RT, (c) 373 K, (d) 473 K, (e) 573 K, y (f) 673 K, sobre (a) el sustrato monocristalino de Au(111)/mica de 200 nm de espesor. La escala de 100 nm es la misma para todas las imágenes. Se aprecia con claridad una evolución en la formación de las láminas delgadas: desde granos compactos bien definidos

observados para temperaturas bajas, con morfologías similares a las encontradas en las láminas policristalinas, hasta un crecimiento de placas extensas cuyos tamaños son similares al de las ESCPs del sustrato monocristalino Au(111)/mica. Hay por tanto una temperatura de transición entre ambos regímenes morfológicos entre 373 y 473 K (Los cristales de color blanco que aparecen en las imágenes están presentes con una frecuencia aleatoria en todo el rango de temperaturas estudiado y siempre se localizan en las fronteras de grano o en las fronteras de las ESCPs. Existe controversia sobre el origen de éstos sin que los análisis de Auger y EDX permitan determinarlo.

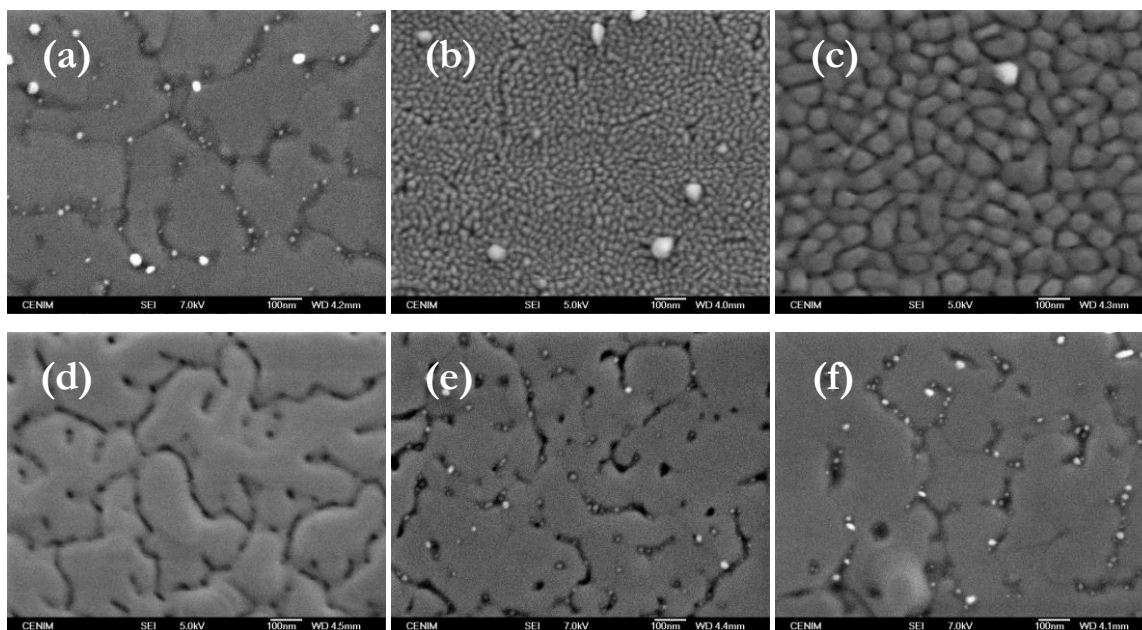


Figura VII.3. Serie de imágenes de SEM mostrando la morfología superficial de láminas de Au de 200 nm de espesor depositadas a (b) RT, (c) 373 K, (d) 473 K, (e) 573 K, y (f) 673 K sobre (a) el sustrato monocristalino de Au(111)/mica. Se observa una evolución desde un crecimiento columnar a baja temperatura a un crecimiento menos tridimensional con formación de placas extensas. La escala de las imágenes es de 100 nm.

En la región cercana a la temperatura de transición se realizó un estudio inicial de la evolución de la morfología superficial con el espesor y la temperatura. Esta caracterización se llevó a cabo mediante SEM y AFM.

En la Fig. VII.4 se muestra un conjunto de imágenes de AFM de láminas de Au(200 nm)/Au(111)/mica depositadas con una temperatura de crecimiento de (a) 373 K, (b) 423 K, y (c) 473 K. La morfología superficial cambia desde granos muy bien definidos hasta placas extensas pasando por una etapa en la que conviven ambos tipos de morfologías. Todas las imágenes de AFM se adquirieron con una punta de alta resolución tipo SSS-NCHR ($\approx 1-2$ nm de radio) para minimizar el efecto de la convolución entre punta y muestra (ver capítulo II.4.3).

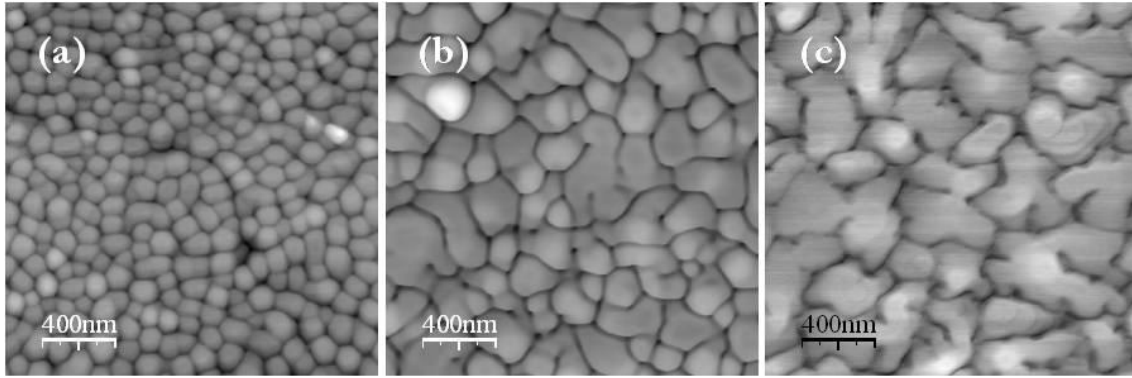


Figura VII.4. Imágenes de AFM de láminas de Au(200nm)/Au(111)/mica depositadas a diferentes temperaturas: (a) 373 K, (b) 423 K, y (c) 473 K. Se observa una transición en la morfología superficial desde granos bien definidos hasta placas extensas. El tamaño de las imágenes es de $2 \times 2 \mu\text{m}$. En todos los casos se emplearon puntas de AFM tipo SSS-NCHR (ver capítulo II.4.3).

En la Fig. VII.5 se muestran tres imágenes de SEM de láminas de Au(373K)/Au(111)/mica con espesores de (a) 10 nm, (b) 50 nm, y (c) 200 nm. Se puede observar como el tamaño de grano no aumenta excesivamente pero sí que se aprecia que los granos presentan fronteras mucho mejor definidas y formas cercanas a formas de equilibrio al aumentar el espesor.

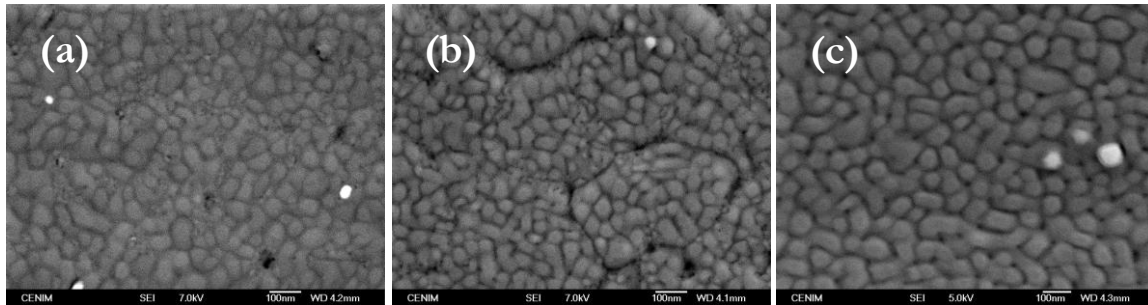


Figura VII.5. Serie de imágenes de SEM de laminas de Au(373K)/Au(111)/mica con espesores de (a) 10 nm, (b) 50 nm, y (c) 200 nm. Los granos están mejor definidos a medida que aumenta el espesor. La escala de las imágenes es de 100 nm.

VII.1.3. Rugosidad, tamaño de grano y pendiente morfológica

Los estudios de rugosidad, tamaño de grano y pendiente morfológica se han realizado mediante STM sobre láminas de Au(200 nm+RT)/Au(111)/mica con el fin de comparar estos parámetros con los que se han presentado en capítulos previos para las láminas de Au/SiO_x/Si(100). Las medidas se han realizado de igual manera que en el caso de láminas policristalinas. En la Fig. VII.6 se representan los datos obtenidos de imágenes de STM de láminas monocristalinas depositadas a RT junto con aquellos presentados en el capítulo III para láminas policristalinas. El espesor de las láminas policristalinas se ha reducido en 15 nm en la Fig. VII.6 para poder comparar con las láminas monocristalinas. Esto se debe a que durante las primeras etapas de formación de las láminas monocristalinas

Esto se debe a que durante las primeras etapas de formación de las láminas monocristalinas cabe esperar que el crecimiento de montículos comience sobre la superficie metálica continua de las ESCPs. Sin embargo, para el crecimiento policristalino el sustrato no está completamente cubierto para espesores menores de 30 nm y por lo tanto las láminas no son continuas. Se espera que las columnas empiecen a crecer dentro de este rango de espesores y 15 nm es un valor medio aproximado. En la Fig. VII.6 se aprecia un buen acuerdo entre ambos conjuntos de datos indicando que la evolución morfológica de ambos sistemas, láminas monocristalinas y láminas policristalinas, está controlada por los mismos mecanismos.

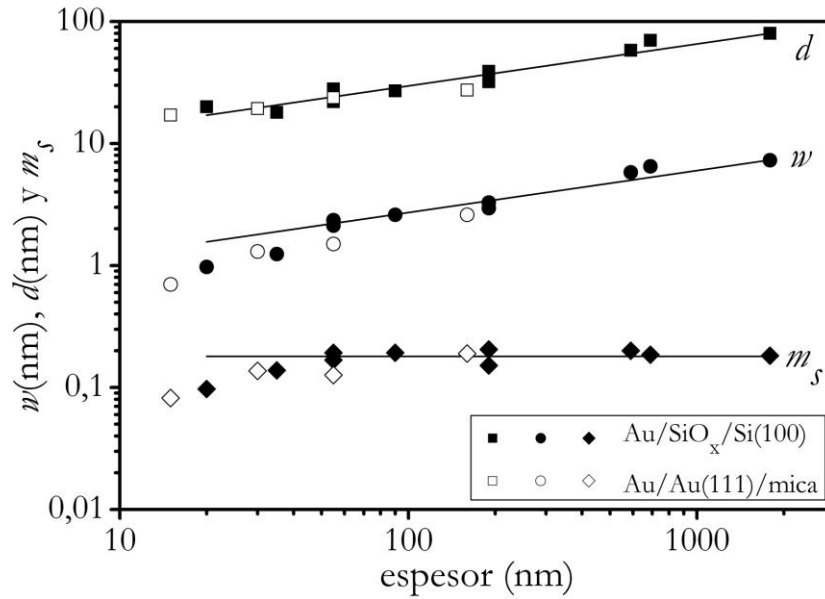


Figura VII.6. Tamaño lateral, d , rugosidad, w , y pendiente morfológica, $m_s = 2w/d$, en función del espesor de láminas de Au/SiO_x/Si(100) (símbolos negros) y de láminas de Au/Au(111)/mica (símbolos blancos). $m_s = 0.16 \pm 0.02$ para espesores mayores de 30 nm.

VII.2. Histograma de número de sitios

En el capítulo VI se hizo uso de los histogramas de número de sitios para comparar los resultados experimentales obtenidos sobre láminas de Au/SiO_x/Si(100) con las predicciones teóricas de J. Yu y J. G. Amar [Yu04] para un modelo de crecimiento de montículos. En particular, esta comparación se realizó semicuantitativamente en el capítulo VI mediante una combinación lineal rígida, es decir con pesos (1, 1, 2), de histogramas calculados de perfiles parabólicos generados numéricamente con diferentes valores de pendiente en el borde de los PMZs. En este capítulo se va más allá logrando una expresión formal para los histogramas de número de sitios que resulta útil para contrastar algunos modelos de crecimiento.

VII.2.1. Expresión formal para el histograma de número de sitios

La expresión se deduce a partir de los resultados obtenidos en los capítulos anteriores sobre las láminas de Au/SiO_x/Si(100). Se observó que los parámetros de forma obtenidos en estas láminas presentan grandes desviaciones estándar y baja correlación estadística, como se muestra en el capítulo IV. Estos hechos indicaron que en una aproximación aleatoria la morfología superficial se podía describir como un conjunto de PMZs que emergen de la superficie con posición, x_0 , altura, h , y parámetro b aleatorios. Si se asume que el crecimiento está controlado por una selección de pendientes en el borde de las protrusiones superficiales, entonces los PMZs alcanzan los valores de pendiente seleccionada antes de que sean enterrados por las protrusiones vecinas y la pendiente en el borde de éstos puede tener cualquier valor. Por lo tanto, durante el crecimiento la pendiente en el borde de los PMZs debe ser igual o menor que un valor máximo de pendiente, m_0 , que sea común a todos los PMZs, es decir $m \leq m_0$. Este valor m_0 se asocia con la pendiente seleccionada y debe ser observado en los histogramas como la pendiente máxima.

En dicha aproximación aleatoria la probabilidad de observar un PMZ con pendiente en el borde m , dentro de la estadística de perfiles lineales adquiridos sobre las imágenes de STM, es proporcional al perímetro de dicho PMZ, el cual aumenta con el radio $g(nr)$, definido en la Ec. (VI.2). Así, en esta aproximación, el histograma de sitios en el borde de los PMZs (con el mismo valor del parámetro b) se puede obtener multiplicando el histograma de sitios del perfil de un PMZ por el radio correspondiente a la marca de clase de cada intervalo.

Caso 1: Histograma de sitios para un PMZ con un único flanco de tipo α

Los valores de nr y $g(nr)$ se obtienen a partir de los puntos adquiridos en el perfil de un PMZ. En el histograma la intensidad, N , de cada intervalo limitada por los valores nr_1 y nr_2 está dada por el número de puntos que hay entre estos dos valores,

$$N = \frac{g(nr_1) - g(nr_2)}{\Delta x}, \quad (\text{VII.1})$$

donde Δx , es la distancia horizontal entre puntos sucesivos tal y como se muestra en el esquema de la Fig. VII.7.

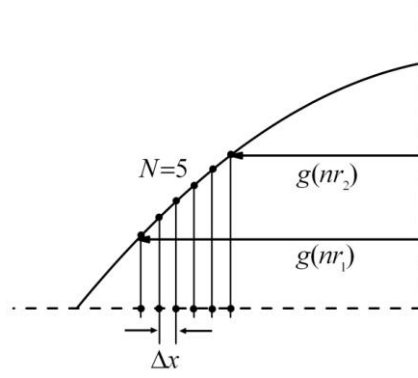


Figura VII.7. Esquema del perfil de un PMZ en el que se muestran $N=5$ puntos entre los valores nr_1 y nr_2 . La intensidad de la barra comprendida entre estos valores es por tanto 5.

Si se eligen como límites del intervalo los valores $nr_1 = (nr - \Delta nr/2)$ y $nr_2 = (nr + \Delta nr/2)$, con $\Delta nr = nr_2 - nr_1$, se sustituyen en la Ec. (VII.1) junto con la expresión de $g(nr)$ según la Ec. (VI.2), y se multiplica por el radio $g(nr)$ de la marca de clase nr , se obtiene la expresión para el histograma de sitios para el i -ésimo PMZ con flanco α y parámetro de segundo orden b ,

$$H_i^\alpha(nr, \Delta nr) = \Theta_{i,\alpha} Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr), \quad (VII.2)$$

en donde los términos de la derecha son,

$$\Theta_{i,\alpha} = \frac{2}{9\Delta x_{i,\alpha} b_{i,\alpha}^2}, \quad (VII.3)$$

y

$$Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr) = \frac{1}{(nr + \delta^\alpha)^3 - (1/4)\Delta nr^2(nr + \delta^\alpha)}. \quad (VII.4)$$

Se ha usado la distancia lateral dependiendo del i -ésimo PMZ, Δx_p , debido a que puede variar ligeramente con la dirección de barrido. En este caso los valores de $b_{i,\alpha}$, δ^α , y $\Delta x_{i,\alpha}$ son constantes para cada uno de los perfiles de los PMZ y cada uno de los histogramas.

Caso 2: Histograma de sitios para un número K de PMZs con un único flanco de tipo α

En el caso de una superficie compuesta de K PMZs con el mismo tipo de flanco α y con valores distintos de $b_{i,\alpha}$, y $\Delta x_{i,\alpha}$, el histograma de sitios vendrá dado por la suma de los histogramas de cada uno de los PMZs,

$$\sum_{i=1}^K H_i^\alpha(nr, \Delta nr) = \left(\sum_{i=1}^K \Theta_{i,\alpha} \right) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr). \quad (\text{VII.5})$$

El histograma de sitios normalizado es por tanto,

$$H_S^\alpha(nr, \Delta nr) = \frac{\left(\sum_{i=1}^K \Theta_{i,\alpha} \right) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr} \left(\sum_{i=1}^K \Theta_{i,\alpha} \right) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)} = \frac{Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr} Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}. \quad (\text{VII.6})$$

El siguiente paso es introducir el mínimo valor límite nr_0^α en el histograma de sitios. Esto se hace a través de un factor de llenado, $F^\alpha(nr, nr_0^\alpha)$, que indica que parte del intervalo comprendido entre $(nr_0^\alpha - \Delta nr / 2 < nr < nr_0^\alpha + \Delta nr / 2)$ está llena teniendo en cuenta el valor de nr_0^α . Para estimar este valor en la marca de clase del intervalo se usan las integrales de $Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)$ en el límite $\Delta nr \rightarrow 0$, es decir,

$$F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) = \frac{\int_{nr_0^\alpha}^{nr + \Delta nr / 2} Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)_{\Delta nr \rightarrow 0} dnr}{\int_{nr - \Delta nr / 2}^{nr + \Delta nr / 2} Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)_{\Delta nr \rightarrow 0} dnr}, \quad (\text{VII.7})$$

de donde se obtiene,

$$F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) = \frac{(nr - \Delta nr / 2 + \delta^\alpha)^2 ((nr_0^\alpha + \delta^\alpha)^2 - (nr + \Delta nr / 2 + \delta^\alpha)^2)}{2\Delta nr (nr_0^\alpha + \delta^\alpha)^2 (nr + \delta^\alpha)}, \quad (\text{VII.8})$$

dentro de dicho intervalo. $F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) = 1$ para los intervalos superiores $(nr > nr_0^\alpha + \Delta nr / 2)$ y $F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) = 0$ para los intervalos inferiores $(nr < nr_0^\alpha - \Delta nr / 2)$.

Por lo tanto, el histograma de sitios normalizado $\tilde{f}(nr, \delta^\alpha, \Delta nr, nr_0^\alpha)$ está dado por,

$$\tilde{f}(nr, \delta^\alpha, \Delta nr, nr_0^\alpha) = \frac{F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr} F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}. \quad (\text{VII.9})$$

Caso 3: Histograma de sitios para un número K de PMZs con diferentes tipos de flanco α

En el caso de una superficie compuesta de K PMZs con distintos tipos de flanco α , con $\alpha = A$ o B , y con valores distintos de $b_{i,\alpha}$, y $\Delta x_{i,\alpha}$, el histograma de sitios vendrá dado por la suma de los histogramas de cada uno de los K_A PMZs más los histogramas de los K_B PMZs,

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^{K_A} H_i^A(nr, \Delta nr) + \sum_{i=1}^{K_B} H_i^B(nr, \Delta nr) = \\ & = \left(\sum_{i=1}^{K_A} \Theta_{i,A} \right) Q(nr, \delta^A, \Delta nr) + \left(\sum_{i=1}^{K_B} \Theta_{i,B} \right) Q(nr, \delta^B, \Delta nr). \end{aligned} \quad (\text{VII.10})$$

Si se define la fracción de flancos de tipo α como $W^\alpha = \sum_{i=1}^{K_\alpha} \Theta_{i,\alpha} / \sum_{j=1}^K \Theta_j$, donde $K=K_A+K_B$,

la Ec. (VII.10) se puede escribir como,

$$H_s(nr, \Delta nr) = (W^A Q(nr, \delta^A, \Delta nr) + W^B Q(nr, \delta^B, \Delta nr)) \sum_{j=1}^K \Theta_j, \quad (\text{VII.11})$$

y el histograma de sitios normalizado viene dado por,

$$\bar{H}_s(nr, \Delta nr) = \frac{\sum W^\alpha Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr, \alpha} W^\alpha Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}, \quad (\text{VII.12})$$

donde se cumple que $\sum_{\alpha} W^\alpha = 1$. Si asumimos que no hay correlación entre el tipo de flanco α y los valores del parámetro $b_{i,\alpha}$, es decir $b_{i,\alpha} = b_i$, o los valores de $\Delta x_{i,\alpha}$, es decir $\Delta x_{i,\alpha} = \Delta x_i$, entonces la fracción de flancos resulta $W^\alpha = K_\alpha/K$ y la expresión de $\bar{H}_s(nr, \Delta nr)$ es independiente del parámetro b . El siguiente paso es introducir el factor de llenado en la Ec. (VII.12),

$$\bar{H}_s(nr, \Delta nr) = \frac{\sum W^\alpha F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr, \alpha} W^\alpha F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}, \quad (\text{VII.13})$$

Esta ecuación se puede escribir como combinación lineal de histogramas normalizados $\tilde{f}(nr, \delta^\alpha, \Delta nr, nr_0^\alpha)$ según la Ec. (VII.9),

$$\bar{H}_s(nr, \Delta nr) = \sum_{\alpha} D^\alpha \tilde{f}(nr, \delta^\alpha, \Delta nr, nr_0^\alpha), \quad (\text{VII.14})$$

donde los coeficientes D^α son de la forma,

$$D^\alpha = \frac{W^\alpha \sum_{nr} F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}{\sum_{nr, \alpha} W^\alpha F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) Q(nr, \delta^\alpha, \Delta nr)}, \quad (\text{VII.15})$$

y tienen que cumplir $\sum_{\alpha} D^\alpha = 1$.

Las Ec. (VII.9) y (VII.14) permiten calcular la intensidad de las barras de cualquier histograma de sitios para estas láminas. Para conseguir una mayor exactitud al comparar con los histogramas de sitios experimentales se han calculado conjuntos de cuatro

histogramas, sobre la misma muestra estadística, en los que el intervalo Δnr se mantiene fijo mientras que la marca de clase nr varía en $\Delta nr/4$ entre cada histograma. En la Fig. VII.8 se ha representado en forma de barras el histograma de sitios obtenido a partir de un perfil parabólico generado numéricamente para escalones tipo B con $nr_0^B = 1.1$, $\delta^B = 1/3$, y $\Delta nr = 1/2$ en el que se ha pesado cada punto por el radio correspondiente. El histograma de sitios normalizado se ha calculado con esos mismos datos según la Ec. (VII.9) y se ha representado como una línea. Por último se han representado en forma de puntos el conjunto de cuatro histogramas desplazados $\Delta nr/4$ entre ellos como se comentó anteriormente.

Los histogramas de sitios experimentales se pueden ajustar mediante la función $\bar{H}_s(nr, \Delta nr)$ de la Ec. (VII.14) usando como parámetros de ajuste los valores de nr_0^α y los coeficientes D^α . De esta forma los valores de nr_0^α obtenidos se pueden comparar directamente con las predicciones teóricas de número de sitios seleccionados. Como se mencionó en el capítulo VI, se emplea $\delta^\alpha = 1/2$ para convertir valores de pendiente m^α , ya sean experimentales, calculados o teóricos, a valores de número de sitios nr^α .

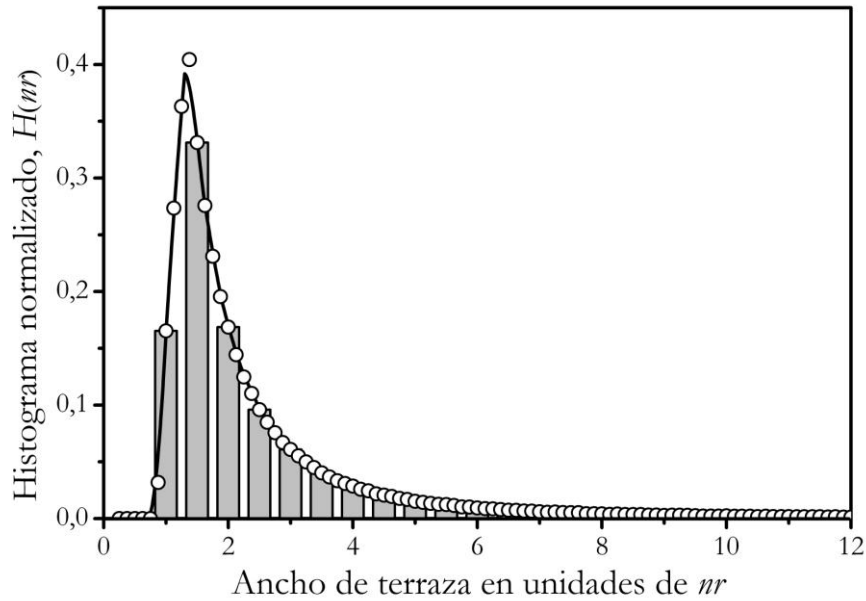


Figura VII.8. Histograma de sitios normalizado (barras) obtenido a partir de un perfil parabólico generado numéricamente para escalones tipo B con $nr_0^B = 1.1$ y $\delta^B = 1/3$, en el que se ha pesado cada punto por el radio correspondiente y se ha usado $\Delta nr = 1/2$. Conjunto de cuatro histogramas (círculos abiertos) normalizados como el anterior pero desplazados $\Delta nr/4$ entre ellos. Histograma normalizado calculado (línea) siguiendo la Ec. (VII.14) usando los mismos parámetros.

Los datos experimentales están sujetos a la convolución punta-muestra que produce un estrechamiento asimétrico del histograma de sitios. Si se usa un valor estimado del radio de la punta menor que 3 nm (véase capítulo II.4.3) el valor corregido en el rango de $nr = 0.6$ - 0.7 se obtiene para un valor experimental de $nr = 0.7$. Por lo tanto, los valores experimentales del número de sitios se pueden comparar con los valores teóricos.

VII.3. Comparación entre láminas de Au/SiO_x/Si(100) y láminas de Au(RT)/Au(111)/mica

En la Fig. VII.6 se mostraron los datos de rugosidad, tamaño lateral y pendiente morfológica para láminas de Au/SiO_x/Si(100) y láminas de Au(200 nm+RT)/Au(111)/mica. El buen acuerdo encontrado sugería que la morfología superficial en ambos sistemas está controlada por los mismos mecanismos de crecimiento. A continuación se muestra esta comparación en función del número de sitios en los bordes de las protrusiones superficiales. En la Fig.VII.9 se muestran los histogramas de sitios experimentales (círculos abiertos) para (a) una lámina de Au(RT+180nm)/Au(111)/mica junto con los de láminas de Au/SiO_x/Si(100) de (b) 100 y (c) 200 nm de espesor. Además se han representado los histogramas de sitios $\bar{H}_s(nr, \Delta nr)$ calculados según la Ec. (VII.14) (líneas y cuadrados sólidos) usando los mejores valores de ajuste para nr_0^α y D^α . Estos valores están incluidos en la Tabla VIII.I. Todos los histogramas, tanto experimentales como calculados, son un conjunto de cuatro histogramas desplazados $\Delta nr/4$ entre ellos. Es interesante mencionar que el histograma de sitios $\bar{H}_s(nr, \Delta nr)$ es una combinación lineal de histogramas normalizados pesados por coeficientes D^α que cumplen $\sum_\alpha D^\alpha = 1$ y que el factor de llenado es $F^\alpha(nr, nr_0^\alpha) = 1$ para $nr > \max(nr_0^\alpha) + \Delta nr/2$. Además, puesto que se usa $\delta^\alpha = 1/2$ para todos los tipos de flanco, las funciones $\bar{f}(nr, \delta^\alpha, \Delta nr, nr_0^\alpha)$ son iguales por encima de este límite y consecuentemente la Ec. (VII.14) se reduce a,

$$\bar{H}_s(nr, \Delta nr) = \frac{Q(nr, 1/2, \Delta nr)}{\sum_{nr} Q(nr, 1/2, \Delta nr)}. \quad (\text{VII.16})$$

Esta expresión muestra que $\bar{H}_s(nr, \Delta nr)$ es independiente de nr_0^α y D^α . Esto significa que la información relevante de los valores de nr_0^α se encuentra en la parte izquierda del

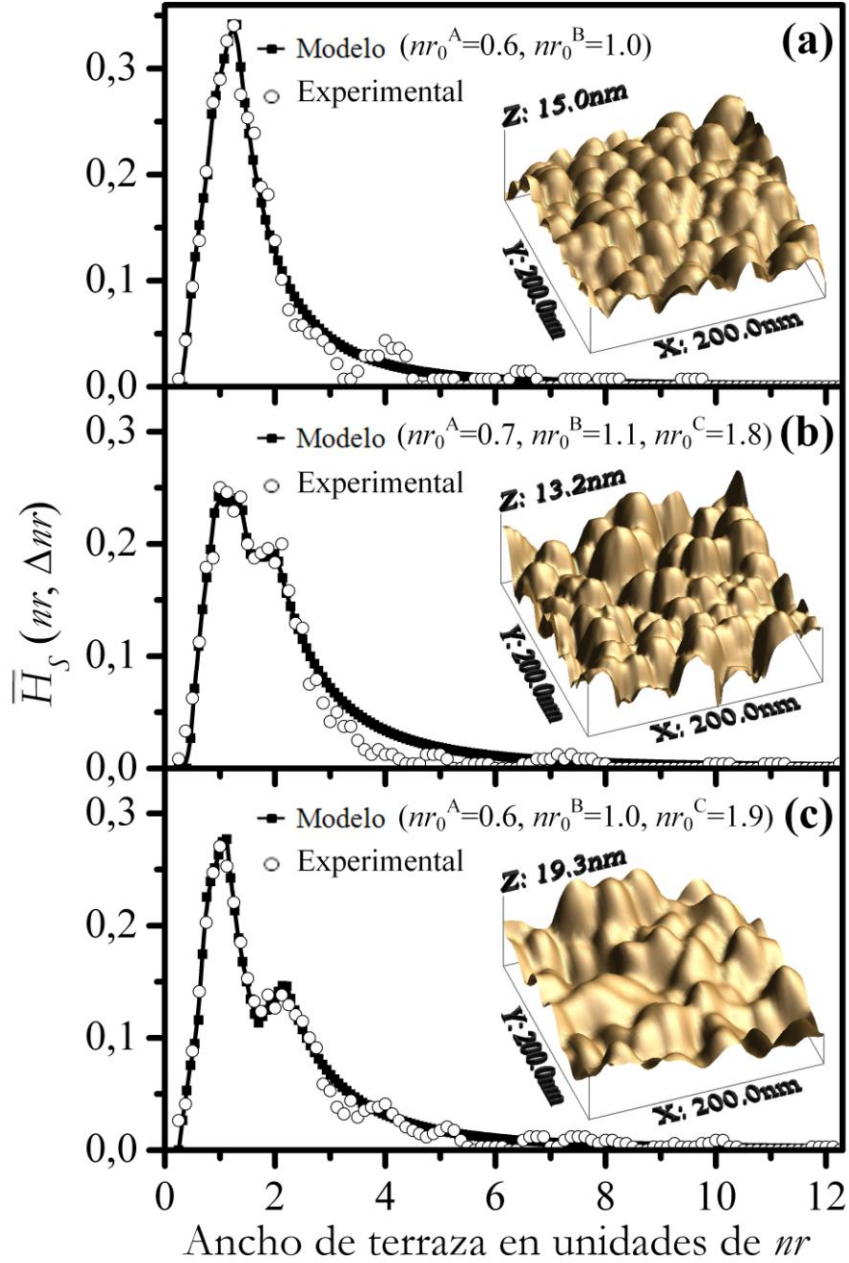


Figura VII.9. Histogramas de sitios normalizados para (a) láminas de Au(RT+180nm)/Au(111)/mica y láminas de Au/SiO_x/Si(100) de (b) 100 y (c) 200 nm de espesor. Los círculos abiertos corresponden a un conjunto de cuatro histogramas experimentales con diferencias de $\Delta nr/4$ entre las marcas de clase de cada uno de ellos, mientras que las líneas y cuadrados negros corresponden a la Ec. (VII.14) usando los parámetros de ajuste de la Tabla VII.I. Las imágenes que se muestran junto a los histogramas son imágenes típicas de STM para estas láminas.

histograma experimental de sitios, es decir para $nr < \max(nr_0^\alpha) + \Delta nr / 2$. Debido a esto, a la hora de ajustar los histogramas de sitios experimentales se reduce el peso de la parte derecha (para valores $nr > 3$) de 1 a 0.1. Este procedimiento da como resultado cambios mayores del 50% en la desviación cuadrática media del ajuste para diferencias de ± 0.1 sitios para los mejores valores de ajuste de nr_0^α . Esto permite tomar ± 0.1 sitios como el error del ajuste.

Tabla VII.I. Los valores de mejor ajuste, D^α y nr_0^α , empleados en el cálculo de los histogramas de sitios de la Fig. VII.9 para láminas monocristalinas y policristalinas. El valor asociado a $J_0^B(L) - \Delta\Phi(L)$ corresponde a un coeficiente de transmisión de $\xi < 1$.

Sistema	nr_0^A	nr_0^B	nr_0^C	D^A	D^B	D^C	$\sum_\alpha D^\alpha$
Au(180nm)/Au(111)/mica	0.6	1.0	---	0.40	0.61	---	1.1
Au(100nm)/SiO _x /Si(100)	0.7	1.1	1.8	0.44	0.35	0.28	1.07
Au(200nm)/SiO _x /Si(100)	0.6	1.0	1.9	0.43	0.29	0.25	0.97
Teoría de pendiente seleccionada [Borovikov05]	0.7	1.2	---	---	---	---	---
$J_0^B(L) - \Delta\Phi(L)$	< 2.1						

VII.3.1. Láminas monocristalinas de Au(180nm)/Au(111)/mica

A partir de los valores de ajuste obtenidos de los histogramas experimentales de la Fig. VII.9 y que se muestran en la Tabla VII.I, se observa que se necesitan dos valores para ajustar la Ec. (VII.14) en las láminas monocristalinas, estos son $nr_0^A = 0.6$ y $nr_0^B = 1.0$. Estos valores corresponden a anchos de terraza $L_0^A = 0.6 + 1/2 = 1.1$ y $L_0^B = 1.0 + 1/2 = 1.5$. Este resultado concuerda con la conclusión principal de la teoría de pendiente seleccionada (SST: *selected slope theory*) [Yu04, Borovikov05] que predice dos valores diferentes de número de sitios seleccionados para el crecimiento sobre superficies fcc (111). La diferencia entre estos valores se debe a la interacción de los escalones tipo A o B con los átomos incidentes, lo que da lugar a dos balances de corrientes superficiales para cada tipo de escalón, $J^\alpha(L_0^\alpha) = 0$. Para flancos tipo A estos valores confirman la existencia de una combinación de terrazas con $nr^A = 1$ y facetas (100) con $nr^A = 0$, siendo $N^f = 0.43$ la fracción experimental de terrazas. En el caso del flanco B, el valor teórico es mayor que el valor experimental en 0.2 sitios, es decir 0.1 sitios mayor que el error de ajuste. Esto sugiere, de acuerdo con la teoría de pendiente seleccionada para barreras ES altas (HSST:

high selected slope theory) [Yu04] que la corriente ascendente de átomos debería ser ligeramente mayor. En términos del coeficiente de probabilidad debe ser $0.59 < P_{av}^B < 0.75$ en vez del valor aplicado $P_{av}^B = 0.59$, lo que equivale a $1 + 1/3 < L_0^B < 1.2 + 1/3$. La condición $\sum_{\alpha} D^{\alpha} \cong 1$ se cumple y las diferencias en D^{α} indican un mayor perímetro para el flanco B para $m < 3$.

VII.3.2. Láminas policristalinas de Au/SiO_x/Si(100)

En el caso de las láminas policristalinas de Au/SiO_x/Si(100) se necesitan tres componentes para llevar a cabo el ajuste de los histogramas experimentales de sitios con la Ec. (VII.14). Dos de estas componentes son similares a las que se han obtenido para el caso monocristalino como se muestra en la Tabla VII.I. Esto indica que los fenómenos que gobiernan el crecimiento sobre los sustratos monocristalinos también están presentes en este sistema. La nueva componente C implica la presencia de un tipo de flanco adicional cuyos parámetros son $nr_0^C \approx 1.85$ ($L_0^C \approx 2.35$) y $D^C \approx 0.27$.

La principal diferencia morfológica entre el crecimiento monocristalino y policristalino es la alta densidad de fronteras de grano en este último. Un posible efecto de las fronteras de grano sobre las corrientes superficiales es el drenaje de átomos desde el borde de los PMZs hasta las fronteras de las placas. Esto produciría un aumento del valor límite de número de sitios alcanzado durante el crecimiento. Este efecto produce una reducción en la corriente ascendente que se propaga por el mecanismo de crecimiento de terrazas hasta las terrazas superiores del flanco dando lugar a un perfil con una pendiente menos pronunciada. No hay diferencias significativas en el coeficiente D^A para ambos tipos de crecimiento lo que indica que sólo se ven afectados una fracción de flancos tipo B. Esta diferencia se puede explicar por medio de una aproximación semicuantitativa que incluye una corriente superficial adicional, $\Delta\Phi(L)$, que disminuye la densidad atómica en la terraza que interactúa con la frontera de las placas tal que $J^{\alpha}(L) = J_0^{\alpha}(L) - \Delta\Phi(L)$ y se modifica el valor de L_0 calculado a partir de la condición $J^{\alpha}(L_0) = 0$.

Para el caso de la corrientes tipo B, $J^B(L)$, $J_0^B(L)$ es la corriente superficial dada por la HSST [Yu04,Borovikov05] y $L > 2 + 1/3$,

$$J_0^B(L)/F = (L^2 - 4L/(1 - P_{av}^B))/2L, \quad (\text{VII.17})$$

con $\eta=1$ en las presentes unidades. Para la expresión de $\Delta\Phi(L)$ se considera lo siguiente: (i) los átomos que llegan dentro de una distancia $d_{as}=1$ al escalón superior se pegan y no pueden ser drenados; (ii) los átomos por unidad de flujo que llegan dentro de una distancia $d_{as}=1$ al escalón inferior son $2P_{av}^B$, dando lugar a un aumento de $2P_{av}^B - 1$ átomos en esta distancia; (iii) se asume que la mitad de los átomos que están a una distancia $L - d_{as}$ se mueven hacia el escalón superior y la otra mitad hacia el inferior; y (iv) los átomos que se mueven hacia el escalón inferior tienen una probabilidad total ξ de ser drenados por la frontera entre las placas. Como resultado se obtiene que por unidad de flujo y de longitud de terraza se tiene,

$$\Delta\Phi^B(L)/F = (\xi/2)(L + 2P_{av}^B - 2)/L. \quad (VII.18)$$

Teniendo en cuenta las Ecs. (VII.17) y (VII.18), en el caso de $J^B(L)=0$ se obtiene que $L = 2.6$ para $\xi = 1$ usando $P_{av}^B = 0.52$ que es un valor calculado para Ag(111) [Yu04, Borovikov05]. El valor experimental $L = 2.35 = 1.85 + 1/2$ se obtiene para $\xi = 0.6$. Este acuerdo semicuantitativo indica que la componente C se puede interpretar como consecuencia de una corriente de drenado producida por la interacción entre los bordes de los flancos B de PMZs con un sumidero externo y por una destrucción parcial de la barrera ES en los escalones más bajos. La estructura de las láminas sugiere que las fronteras entre las placas son los posibles sumideros.

El flanco A está descrito por la HSST como una combinación de terrazas con $nr^A = 1$ y facetas (100) con $nr^A = 0$. Para este tipo de flanco la corriente superficial adicional $\Delta\Phi^A(L)$ debe estar compensada por el incremento en la fracción de terrazas K^t . Se puede estimar este aumento usando una aproximación similar a la que se ha usado para los flancos tipo B. También se asume una destrucción parcial o completa de los bordes de terraza y que las corrientes superficiales, dadas por la unidad de longitud de la faceta, no se ven afectadas por la interacción. Esto significa que los átomos que llegan sobre la faceta se mueven hacia la parte inferior de la faceta tal como sucede en la HSST. De acuerdo con esta teoría, las terrazas cortas $nr^A = 1$ se estabilizan con un coeficiente específico $\tilde{P}_{av}^A = 0.60$ y la mitad de la terraza $L/2 = 5/6$ recibe un flujo de átomos igual a $2(5/6)\tilde{P}_{av}^A$. El resultado es una corriente superficial adicional,

$$\Delta\Phi^A(L)/F = (\xi/2)2\tilde{P}_{av}^A(2/3)/L. \quad (VII.19)$$

Si se incluye la Ec. (VII.19) en la corriente total [Yu04] del sistema de terrazas y facetas y se tiene en cuenta que $K^f = 1 - K^f$, la corriente J' para el flanco que interactúa resulta,

$$\frac{J'(K^f)}{F} = \frac{-2(K^f)^2 - (11 - 10\tilde{P}_{av}^A)K^f - 5(3 - 5\tilde{P}_{av}^A)(1 - K^f) - 3(\xi \tilde{P}_{av}^A(2/3)(1 - K^f))}{L}, \quad (\text{VII.20})$$

donde el factor 3 corresponde a una conversión de unidades de la ecuación de la HSST [Borovikov05]. El valor de K^f se obtiene a partir de $J'(K^f) = 0$ usando $\tilde{P}_{av}^A = 0.76$. La fracción de facetas calculada K^f decrece desde 0.48 hasta 0.40 para $\xi = 1$. El valor de K^f aumenta desde 0.52 hasta 0.6 y el valor medio de ancho de terraza L aumenta desde 1.18 hasta 1.26. Este aumento en el ancho de terraza es menor que el error de ajuste y por lo tanto este incremento no se observa, lo que explicaría que la fracción superficial de flancos D^A permanezca prácticamente constante en ambos sistemas de crecimiento monocristalino y policristalino. El valor del coeficiente de transmisión $\xi^B = 0.6$ indica que el escalón tipo B está parcialmente aniquilado debido a la interacción con la frontera de la placa, y el pequeño valor teórico de la probabilidad neta ascendente $2P_{av}^B - 1 = 0.04$ sugiere que la interacción no influye de manera significativa en este parámetro.

Las teorías de pendiente seleccionada cinéticas no incluyen efectos termodinámicos, sin embargo en los datos experimentales no se pueden excluir segmentos de flancos rectos de alrededor de 3nm de longitud en los bordes de los PMZs. Esto significa que el desarrollo de alguna faceta se podría esperar para los anchos de terraza mínimos de flancos B y C, es decir $nr_0^B \approx 1$ y $nr_0^C \approx 2$ que corresponden a facetas (110) y (331) con nano-facetas estables (111) como se ha observado en superficies fcc (011) [Ndongmou05].

VII.4. Conclusiones del capítulo

Las imágenes de SEM muestran que las láminas de Au depositadas sobre ESCPs a temperaturas ≤ 373 K presentan una estructura columnar. Sin embargo, a pesar de este crecimiento columnar la alta coherencia cristalina de las láminas se mantiene.

Se pueden obtener valores de pendiente seleccionada, o número de sitios seleccionado, a partir de la morfología superficial de láminas de Au monocristalinas y policristalinas. Haciendo uso de una expresión formal para los histogramas de sitios es posible comparar estos valores de pendiente directamente con aquellos predichos por las teorías de pendiente seleccionada.

Se ha aplicado el marco teórico propuesto para un crecimiento de montículos controlado por mecanismos de difusión atómica sobre terrazas para interpretar el crecimiento columnar que tiene lugar sobre láminas monocristalinas y policristalinas.

Las predicciones más recientes permiten la interpretación de los resultados experimentales obtenidos en las láminas monocristalinas. Sin embargo es necesario extender la teoría para interpretar el valor adicional de pendiente seleccionada medido en las láminas policristalinas. Esta extensión tiene en cuenta la interacción entre los bordes de las proyecciones superficiales y las fronteras de las placas extensas.

La semejanza de los resultados obtenidos entre láminas monocristalinas y policristalinas explica las observaciones de TEM de los SPs sobre placas extensas y el carácter monocristalino de estos granos, como se presentó en el capítulo III.

VII.5. Referencias

- [Allpress67] J. G. Allpress, and J. V. Sanders, “*The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica*”, Surf. Sci. 7, 1 (1967).
- [Borovikov05] V. Borovikov, and J. G. Amar, “*Mound formation and slope selection in irreversible fcc (111) growth*”, Phys. Rev. B 72, 085460 (2005).
- [Matsukawa03] Y. Matsukawa, K. Yasunaga, M. Komatsu, and M. Kiritani, “*Dynamic observation of dislocation-free plastic deformation in gold thin foils*”, Mat. Sci. Eng. A350, 8 (2003).
- [Ndongmouo05] U. T. Ndongmouo, F. Hontinfinde, and R. Ferrando, “*Numerical study of the stability of (111) and (331) microfacets on Au, Pt and Ir(110) surfaces*”, Phys. Rev. B 72, 115412 (2005).
- [Poppa71] H. Poppa, K. Heinemann, and A. G. Elliot, “*Epitaxial Orientation Studies of Gold on uvv-Cleaved Mica during Early Stages of Nucleation and Growth*”, J. Vac. Sci. Technol. 8, 471 (1971).
- [Yu04] J. Yu, and J. G. Amar, “*Short-range attraction, surface currents, and mound formation in metal (111) epitaxial growth*”, Phys. Rev. B 69, 045426 (2004).

VIII. Conclusiones

1. Se ha realizado un estudio del crecimiento de láminas delgadas de Au obtenidas mediante evaporación térmica sobre $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ con el fin de obtener información de los mecanismos que tienen lugar durante el crecimiento de las mismas.

2. Las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ presentan una superficie compuesta por protrusiones con forma de montículos con empaquetamiento compacto. Esta morfología se ha caracterizado mediante STM y SEM, y ocasionalmente por AFM. No se ha empleado ningún tipo de hipótesis autoafín para caracterizar estas superficies, de forma que la rugosidad se calcula a partir de la desviación estándar de alturas locales y el tamaño lateral a partir de la densidad superficial de protrusiones. El crecimiento de las láminas presenta dos etapas en función del espesor: (i) en la primera, para espesores menores de 60 nm, la rugosidad presenta un exponente de escalado mayor que el del tamaño lateral; (ii) en la segunda, para espesores entre 60 y 1800 nm, el tamaño lateral y la rugosidad siguen la misma ley de escalado, con exponentes $n = 0.36 \pm 0.04$ y $\beta = 0.38 \pm 0.04$, respectivamente, de manera que la pendiente morfológica permanece casi constante. En la función de autocorrelación de alturas locales se observa anisotropía y máximos secundarios; lo que pone de manifiesto que las interpretaciones autoafines no son adecuadas para estos sistemas.

3. La microestructura de las láminas se ha estudiado mediante SEM y TEM, y la cristalinidad mediante XRD y TEM. En las láminas de $\text{Au}/\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ aparecen dos zonas bien diferenciadas: (i) la primera compuesta por pequeños granos con orientación

(111) perpendicular al plano del sustrato, que están desordenados azimutalmente, lo que le confiere un carácter policristalino; (ii) la segunda está formada por placas de extensión variable con carácter monocristalino y también con orientación (111). Encima de éstas se observan estructuras de bajo contraste, cuyo tamaño es similar al de las protrusiones superficiales medidas por STM. Estos resultados para las láminas de Au/SiO_x/Si(100) dan lugar a tres posibles interpretaciones. Así como las zonas policristalinas incluyen un crecimiento columnar competitivo, en las monocristalinas se puede tener: (i) un crecimiento de columnas desde la base del sustrato orientadas azimutalmente; (ii) un crecimiento de montículos; o (iii) un crecimiento columnar tras el cierre de la lámina.

4. Se ha desarrollado el método de descomposición MDM para discernir los procesos atómicos que controlan el frente de crecimiento. El método permite obtener la estadística de los parámetros de forma de las protrusiones superficiales. Éstos presentan un escalado con el espesor de exponentes $1/3$ o $-1/3$, y una débil correlación entre ellos.

Se ha obtenido la expresión analítica de la curva de distribución de alturas, HDCs, en función de los parámetros de forma. A partir del valor medio y de las fluctuaciones de los parámetros de forma experimentales se han sintetizado los histogramas experimentales de alturas locales.

5. El valor medio de la pendiente en el borde se mantiene constante durante el crecimiento, indicando que juega un papel importante en el control del crecimiento de las láminas. Teniendo en cuenta la estructura atómica de éstas, el MDM permite obtener los histogramas de ancho de terraza en el borde de las protrusiones.

6. Mediante un modelo numérico unidimensional se ha estudiado el comportamiento de los perfiles parabólicos, resultando éstos prácticamente estacionarios. Cuando se incluye ruido aleatorio en la generación de la última terraza se produce un crecimiento competitivo.

7. El parámetro convencional de rugosidad se ha descompuesto, para distintas morfologías superficiales, en términos que son función de los parámetros de forma. La aplicación de esta expresión con los datos experimentales permite obtener valores de rugosidad similares a los obtenidos por el método convencional. Para las distintas morfologías aparecen dos contribuciones a la rugosidad: (i) la contribución debida al soporte columnar; y (ii) la debida a los elementos superficiales. Por lo cual se pueden discernir tres tipos de crecimiento: (i) columnar, si domina la contribución del soporte columnar; (ii) de montículos, si domina la contribución de los elementos superficiales; y (iii) mixto, si ambas contribuciones son similares, como ocurre en estas láminas.

8. Se ha desarrollado una expresión analítica para los histogramas de ancho de terraza que permite la interpretación de los histogramas experimentales en función de los valores de pendiente seleccionada. Se han comparado los histogramas de láminas policristalinas con los de un crecimiento monocristalino de Au/Au(111)/mica. Haciendo uso de los valores de pendiente seleccionada predichos por Borovikov y Amar, se ha obtenido una interpretación cuantitativa común para ambos. Éste es un modelo de crecimiento fuera de equilibrio controlado por barreras ES y por los mecanismos de *steering* y *knockout*. Aquí se ha extendido esta teoría para el caso de crecimientos policristalinos.

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría darle las gracias a mi director, José Luis Sacedón, por dirigir mis pasos durante esta tesis. He aprendido muchísimas cosas de ti y no sólo sobre ciencia. Me gusta tu forma de ver la vida. Nuestras reuniones, congresos y viajes han sido muy amenos. Has sabido devolverme al camino cuando ya tenía pie y medio fuera. Gracias por ser paciente conmigo y por la libertad que me has dado en todo momento.

Agradecer también a José Antonio Aznárez. De ti he aprendido lo que significa el método científico, me ha encantado tu meticulosidad, tu forma de manejarte en el laboratorio y tu afán de hacer las cosas bien hechas. Gracias por ser un amigo. A José María Sánchez, con el que he pasado muy buenos ratos en el laboratorio. Gracias por todo el trabajo que has realizado en el laboratorio. Al resto de la gente del IFA, Méndez, Larruquert, Mónica, etc., por hacer mi estancia en vuestros laboratorios tan agradable.

A. Iván Oliva, contigo he compartido interminables horas de microscopía, esas puntas de 1 nm son un infierno. Sin embargo, todas esas horas han sido realmente estupendas, he aprendido muchas cosas de ti y me has apoyado bastante cuando lo he necesitado, realmente te he sentido como un amigo. Gracias. Gerardo, espero que tengas el mismo *feeling* que yo con el Dr. Oliva. Intenté enseñarte todo lo que sabía sobre AFM y espero que te haya sido de utilidad. ¡Qué te vaya todo bonito!

Quiero agradecerle a mi tutor de la UAM, José María Gómez, la cercanía que siempre ha tenido conmigo, además de esas clases en tercero, años ha, y esos cursos de doctorado con el STM.

A Miguel Aguilar, al que conocí brevemente y con el que me hubiera encantado trabajar. Sólo espero que este trabajo, en cierta manera continuación del tuyo, te hubiera gustado.

Gracias a Carmen Munuera por dedicarme tanto tiempo para enseñarme a manejar el STM, a hacer puntas, y a desenvolverme en el S15. Qué sigas siendo tan buena científica.

Quiero agradecerte muchas cosas, Kike Vasco. Grandes momentos y grandes discusiones desde el principio de los tiempos. He aprendido muchísimas cosas de ti, la verdad, creo que eres uno de los mejores científicos que conozco. Eso también va para Celia Polop. Mil gracias por enseñarme tantas cosas durante mi estancia en el laboratorio de *Rastertunnelmikroskopie*. La verdad es que estuvo genial. Aprendí gran cantidad de cosas de STM y me encantó trabajar contigo.

A Alejandro González, me hizo mucha ilusión que llegaras al grupo. Me sentía un poco solo como único doctorando. También he tratado de que lo aprendieras todo sobre el funcionamiento de los microscopios, del laboratorio y del trato con el personal. Lo he hecho lo mejor que he sabido y espero que te haya servido. Al menos con el AFM ya me has superado y con el STM llevas el mismo camino. Ánimo, disfruta de tu tesis.

A todos los miembros de mi departamento, a Jorge, y especialmente a María Alonso y Ana Ruiz. Muchas gracias a las dos, me habéis ayudado bastante, y no sólo en lo profesional. Ha sido un placer poder trabajar con vosotras. Estuvo bien ser vuestro profe de AFM. Seguid siendo tan majas. Ana, ¡por fin!

Tengo que agradecer a Carlos Prieto el permitirme meter la cabeza en el Instituto con ese cursillo de películas delgadas y luego abrirme las puertas del laboratorio de Brillouin junto a Rafa Jiménez. Hemos compartido muchas cosas desde entonces. Rafa, ha sido un verdadero placer trabajar contigo, me gusta como trabajas y me gusta que seas como eres, es genial. Gracias a Carlos Zaldo por permitirme entrar en su laboratorio y crecer láminas por PLD. Gracias a Carmen Ocal, de la que he aprendido muchas cosas de AFM, me hubiera gustado conocerte más.

Mi estancia en Aachen estuvo genial. Aprendí todo lo que pude de Thomas Michely, Celia, Henri, Georgiana, Andreas, Sebastian, Andreas, etc. Gracias por permitirme trabajar en vuestro grupo. Vuestra forma de trabajar me marcó positivamente.

A Miguel Crespillo, ¡hola tall!, hemos pasado muy buenos ratos, mucho trabajo juntos, congresos y demás historias. Mucha suerte amigo.

A Alfonso y Pablo que me han enseñado muchas cosas de microscopía, especialmente a Pablo al que me hubiera gustado enseñarle este trabajo.

A Adriana y la familia de Nanotec, que me han resuelto muchas dudas de AFM.

Gracias a Josefina por llevarme de la mano al laboratorio de MEB del SIdI. Esperanza, muchas gracias por todo, me siento realmente a gusto trabajando con vosotros. Ser práctico es una de las mayores enseñanzas que he sacado de ti en este tiempo, aunque no la única. ¡Qué sigamos así! Isi, eres un ejemplo a seguir, una gran persona. Espero que sigamos mucho tiempo codo con codo. A todos los miembros del SIdI con los que he compartido los últimos tiempos y muy gratamente, por cierto. A Juan Carlos por permitir mi estancia, a todos los RTLs, a Chus, Pascual, Ramón, Ana, Inma, Noe, etc; A Luis y Antonio, ¡qué fácil es el día a día con vosotros! ¡Qué grandes sois! A M^a Jesús, Zaida, Paloma, Elena ¡qué comidas más divertidas y qué buenos ratos pasamos juntos! A Vane y Loli que son unas grandes amigas, ¡no cambiéis!

A Marisa, por ser una más, una buena amiga tanto dentro como fuera del Instituto. ¡No cambies!; A Felix, Ana, Eva, Isabel, Ángel, Elvira, Wagner, Lucía, Ainhoa, Rocío, Fernando, Alejandra, Violeta, Renaud; María, Julia, y el Patriarca, ¡qué gran familia!; A Primitivo; A José Luis, Ángel Luis, Jesús, etc. por haber sido tan importantes para mí; A los neoyorkinos Marta, Inés y Héctor. ¡Da gusto estar con vosotros!; A Jesús, Ricardo y su hermano, y Zaira, con los que he compartido muy buenos momentos; A Edu, Plácido, Antonio, Pablo, Rosa, Tomás, Natalia, etc., por hacer de cada comida una alegría.

A mis compañeros del 026 con los que he compartido grandes cosas: Manuela, Juan, Ílida, Chus y Chicho. Muy especialmente a Juan con el que he compartido muchísimas cosas, eres un ejemplo para mí, y aquí estoy siguiendo tus pasos.

A todos los comuneros, Pati, Javi, Alberto, Diana, Lukas, Roque, Sonsoles, Jaime, Juan, Juan Ignacio, Cristina, Laura, Ulf, Toñi, Marta, Luna, Maquea, Isabelita la monja, Alex, Sandorf, etc. Hemos vivido grandes cosas todos juntos, hemos dado grandes pasos en la vida y a todos os tengo que dar las gracias por haberme hecho sentir tan querido. Espero haberos transmitido lo mismo a vosotros.

Gracias a mis compañeros del Ajax 2001 (Jorge, Pepe, Raúl, Samu, Pedro manager, Jorge, Alberto, Ville, Pajuelos, Antonio, Fede, etc.) y de LGM (Dani, Marcos, Kiko, Brau, Juanma, Iván, Tomy, Toñín, Alex, Ceba, Jorge, Fermín, Oscar, Mari, Martín, etc.). También tengo que incluir a mis compañeros del ICMC y del C-IV (Iñigo, Abel, Víctor, Enrique Chacón, Paco, Simo, Felipe, Javi, Mariano, Chicho, Samu, José, Pavel, Jorge, Javier, Wagner, José Manuel, Pepe, Ginés, Maradona, Tévez, Rubén, Juanito, Gustavo, y alguno que se me olvidará). Gracias a Iniesta también. Ha sido un verdadero placer compartir tan buenos ratos con vosotros haciendo una de las cosas que más me gustan.

Muchas gracias a José Ángel, y a Samuel. Por todas esas aventuras científicas, esos viajes y esas salidas diurnas y nocturnas, ¡vaya trío! A Gonzalo, ¡pedazo de compañero de piso! Grandes momentos hemos pasado juntos. A Chicho por las pepitas de oro y las olivitas.

Mil gracias a Mariano y Susana. Habéis sido parte de mi familia estando a mi lado en los momentos más complicados, en el día a día, gracias por ser tan importantes en mi vida. Os quiero un montón.

A mi hermano Javi. ¡Eres lo más grande que conozco! ¡Eres un señor y un mago! ¡Qué sigamos así siempre!, ¡con la moral por las nubes!

A Toñi, con la que he compartido todo y tiene mucho que ver en esta tesis aunque no hayamos llegado juntos a la meta. Te deseo de todo corazón que seas muy feliz en tu camino.

A toda mi familia, a Elvira, a Iván, a Miriam, y muy especialmente a Manuela de la que he aprendido grandes lecciones. A los cuerpos de bomberos, de policías, de sanitarios y a todos los demás sin excepción.

A Carol y Chevi. Esta tesis es para vosotros, incansables, siempre al pie del cañón, cuidándome en todo momento. Gracias por ser mi familia. Espero haber dado la talla. Os quiero.

Gracias a Olga. Me has devuelto millones de cosas perdidas y me has enseñado a encontrar otras nuevas. Volvería a coger ese autobús una y otra vez. Te quiero.

Kike, Abril 2010

Este trabajo ha sido financiado gracias a una beca FPU del Ministerio de Educación: AP2002-0413; los proyectos del CICYT: MAT2002-395, ESP2005-02650, AYA2008-06423-C0-02/ESP, AYA2009-14736-C02-01; y el proyecto del CONACYT (México): 38480-E.